THESES présentées

pour l'obtention

du titre

DOCTEUR de L'UNIVERSITE

de PARIS

[mention Sciences]

à

L'UNIVERSITE de PARIS VI

par U AUNG KYI

Sujet de la 1ère thèse:

Etude de niobates binaires et ternaires, de plomb et de divers éléments divalents à l'état solide.

Sujet de la 2ème thèse:

Applications de la fluorescence X à l'analyse de minerais d'oxydes métalliques.

soutenues le 16 juin 1972 devant la commission composée de:

MM. J.AMIEL — président

H.BRUSSET, R.COLLONGUES, Mme H.GILLIER-PANDRAUD — examinateurs

THESES présentées

pour l'obtention

du titre

DOCTEUR de L'UNIVERSITE

de PARIS

[mention Sciences]

à

L'UNIVERSITE de PARIS VI

par **U AUNG KYI**

Sujet de la 1ère thèse:

Etude de niobates binaires et ternaires, de plomb et de divers éléments divalents à l'état solide.

Sujet de la 2ème thèse:

Applications de la fluorescence X à l'analyse de minerais d'oxydes métalliques.

Soutenues le 16 juin 1972 devant la commission composée de:

MM. J.AMIEL — président

H.BRUSSET
R.COLLONGUES
Mme H.GILLIER-PANDRAUD — examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été effectuées à l'Institut de Chimie de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures à Châtenay - Malabry sous la direction de:

Monsieur Henry BRUSSET

Professeur à l'Université de PARIS VI et

à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures

Je le remercie très vivement de l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, des moyens de recherches qu'il a mis à ma disposition et de la constante sollicitude qu'il m'a témoignée.

Je le remercie pour l'aide qu'il a bien voulu m'accorder afin d'améliorer mes conditions de séjour en France. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Que Monsieur le Professeur J. AMIEL veuille bien agréer mes plus sincères remerciements pour avoir accepté de présider la soutenance de ma thèse.

Qu'il me soit permis de remercier aussi Monsieur le Professeur COLLONGUES qui m'a fait l'honneur de participer au jury de thèse.

Je tiens à remercier Madame GILLIER-PANDRAUD dont j'ai pu suivre les cours de cristallographie qui m'ont été extrêmement précieux; qu'elle me permette de lui présenter le respectueux témoignage de reconnaissance que je lui dois.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens aussi à rendre un hommage tout particulier à Monsieur R. MAHE, sous la direction de qui j'ai eu la chance d'effectuer ce travail, qui a si profondément contribué à ma formation de cristallochimiste et dont les conseils éclairés et la bienveillance m'ont été précieux pour l'ensemble de ce travail; qu'il trouve ici le respectueux témoignage de ma reconnaissance.

Je veux également remercier Mademoiselle M. CARRE dont l'aide technique me fut particulièrement utile,ainsi que tous mes camarades de laboratoire, chercheurs et techniciens de l'Ecole Centrale et de l'Université de PARIS VI, dont l'amitié sincère a contribué à rendre encore plus agréable ces années de travail en France.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548022_0006

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

I - 1 Introduction .

I - 2 Généralités sur le système binaire $PbO - Nb_2O_5$.

I - 3 Technique et appareillage utilisés.

CHAPITRE II

LES COMPOSES DE TYPE BRONZE DE TUNGSTENE $xPbO - yNb_2O_5$.

II - 1 Généralités sur les structures type bronze de tungstène.

II - 2 Le métaniobate de plomb.

II - 3 Le composé $PbO - 2Nb_2O_5$.

CHAPITRE III

LES COMPOSES DE TYPE PYROCHLORE $x'PbO - y'Nb_2O_5$.

III - 1 Généralités sur la structure type pyrochlore.

III - 2 Le composé $3PbO - Nb_2O_5$.

III - 3 Le composé $5PbO - 2Nb_2O_5$.

III - 4 Le composé $2PbO - Nb_2O_5$.

III - 5 Le composé $3PbO - 2Nb_2O_5$.

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES NIOBATES DIVALENTS.

IV - 1 Généralités sur les structures des métaniobates divalents.

IV - 2 Le composé $ZnO - Nb_2O_5$.

IV - 3 Le composé $3ZnO - Nb_2O_5$.

IV - 4 Le composé $SnO - Nb_2O_5$.

CHAPITRE V

ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE $PbO - ZnO - Nb_2O_5$.

V - 1 Généralités.

V - 2 Etude des réactions dans les mélanges $[xPbO,(1 - x)ZnO]$, Nb_2O_5.

V - 3 Etude des réactions dans les mélanges $[xPbO,(1 - x)ZnO]$, $2Nb_2O_5$.

V - 4 Etude des réactions dans les mélanges $3[xPbO,(1 - x)ZnO]$, $2Nb_2O_5$.

V - 5 Etude des réactions dans les mélanges $3[xPbO,(1 - x)ZnO]$, Nb_2O_5.

V - 6 Etude de l'influence de ZnO sur le composé $3PbO - 2Nb_2O_5$.

V - 7 Etude de l'influence de ZnO sur le composé $3PbO - Nb_2O_5$.

V - 8 Formation et caractérisation d'une phase: $Pb_{2-x}\ Zn_y\ Nb_{2-z}\ O_{(7-x+y-2,5z)}$

CHAPITRE VI

VI - 1 Comparaison entre les structures des composés de type pyrochlore étudiés dans notre travail.

VI - 2 Résumé et conclusions.

CHAPITRE I

I - 1 Introduction.

Les propriétés structurales des niobates des métaux divalents ont souvent été étudiées de manière satisfaisante lorsque les ions de ces métaux mis en jeu possèdent des rayons inférieurs à 1 Å; les niobates de magnésium, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre appartiennent à cette catégorie, leurs structures peuvent appartenir à deux types parfaitement définis: colombite ou rutile.

Par contre il persiste un certain nombre d'ambiguïtés au sujet des niobates de zinc, d'étain et surtout des niobates de métaux divalents dont les rayons ioniques sont supérieurs à 1 Å, ceci est vrai en particulier pour les niobates de calcium, de strontium, de baryum et de plomb.

Un certain nombre de travaux récents sur les niobates de calcium (1), de strontium (2,3) et de baryum (3,4,5,6,7) permettent actuellement d'avoir une idée de la complexité des phénomènes d'allotropie et des déformations structurales qui existent dans ces composés. C'est dans l'esprit de ces derniers travaux que nous avons tenté d'éclaircir certains points concernant les niobates d'étain, de zinc et surtout de plomb.

Après avoir rappelé quelques résultats acquis dans les domaines des systèmes binaires $PbO-Nb_2O_5$, $ZnO-Nb_2O_5$, $SnO - Nb_2O_5$ et $PbO - ZnO$ ainsi que sur les types de structure que nous rencontrerons, nous apporterons quelques précisions sur la stabilité des composés $PbO - Nb_2O_5$ et $PbO - 2Nb_2O_5$ de type bronze de tungstène: nous verrons que la stabilité de ce premier composé peut être fortement influencée par la présence de quelques pourcentages d'éléments étrangers.

Dans la partie du diagramme binaire $PbO.xNb_2O_5$ la plus riche en plomb ($0<x<0,5$) , quatre composés de type pyrochlore ont été annoncés dans la littérature sans aucune description satisfaisante de leurs caractéristiques structurales. Notre étude basée le plus souvent sur l'interprétation de diagrammes de diffraction de R.X sur monocristaux permettra de bien les caractériser et de montrer l'évolution structurale existant entre ces composés isotypes à partir de la maille pyrochlore cubique idéale.

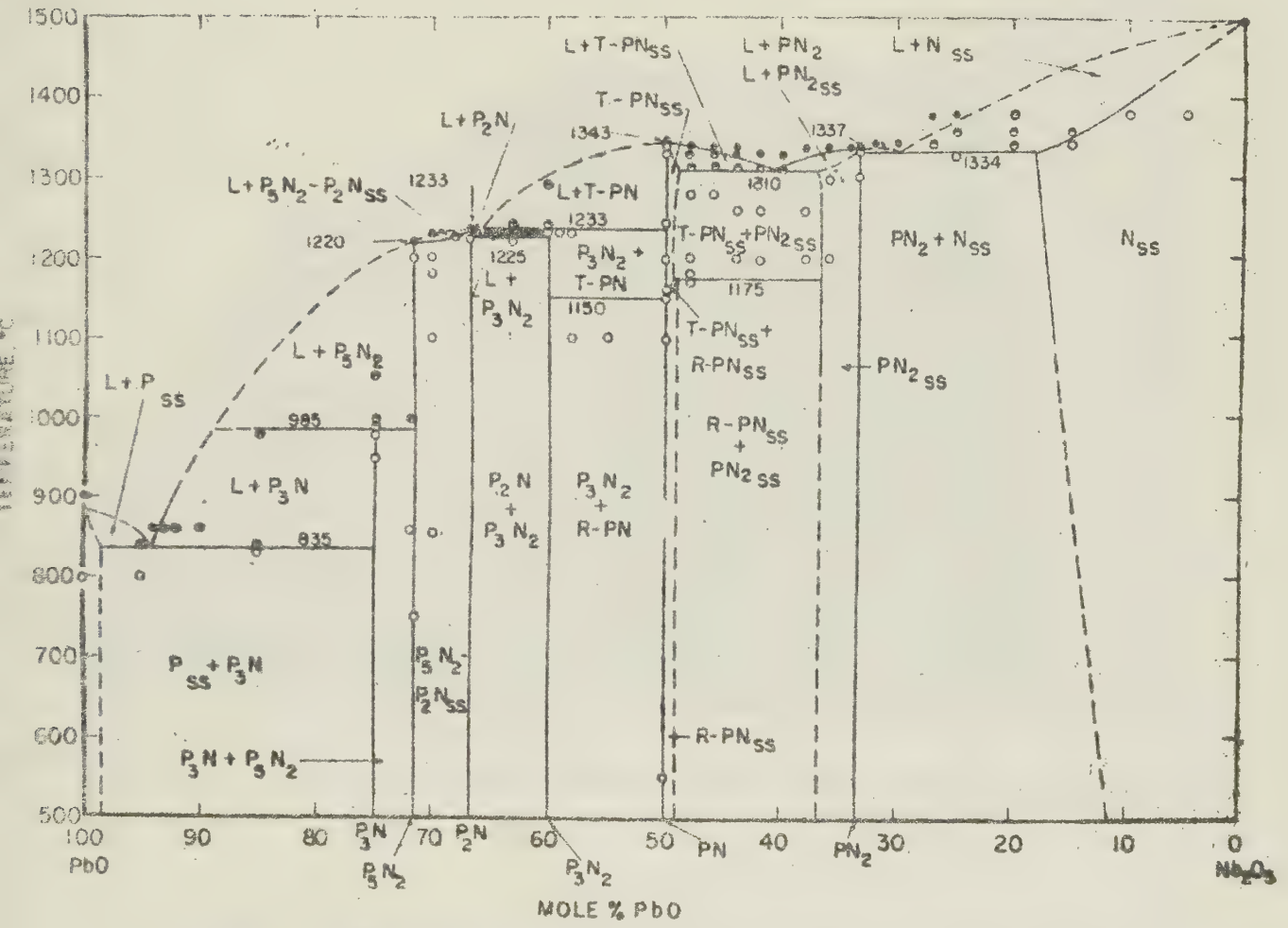
Nous résumerons ensuite les résultats obtenus sur les propriétés des niobates de zinc $ZnO-Nb_2O_5$ et $3ZnO-Nb_2O_5$ et d'étain $SnO-Nb_2O_5$ que nous avons été amenés à préciser lors de l'étude de l'influence des cations correspondants sur la stabilité des formes bronze de tungstène de certains niobates de plomb.

Enfin dans le dernier chapitre, qui est une extension des recherches exposées dans les chapitres précédents, nous indiquerons les principaux points d'une étude sur les réactions susceptibles de se produire dans les mélanges ternaires Nb_2O_5-PbO-ZnO. Ce dernier travail permettra notamment de mettre en évidence l'existence d'une phase $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$ de type pyrochore dont les caractéristiques de maille seront comparées aux composés isotypes trouvés dans le binaire $PbO-Nb_2O_5$.

I - 2 Généralités sur LE SYSTEME BINAIRE PbO - Nb_2O_5.

Description du diagramme de phase par ROTH (8).

Sous l'angle du dénombrement des composés définis, de la détermination de leur point de fusion et de l'équilibre des phases en présence, il apparaît que le diagramme binaire décrit par ROTH (figure 1) est assez complet pour servir de base à une investigation structurale plus poussée à l'état solide.



P = PbO orthorhombique.
P_3N = $3PbO-Nb_2O_5$.
P_5N_2 = $5PbO-2Nb_2O_5$.
P_2N = $2PbO-Nb_2O_5$.

P_3N_2 = $3PbO-2Nb_2O_5$.
PN = $PbO-Nb_2O_5$ (T=quadratique, R=rhomboédrique)
PN_2 = $PbO-2Nb_2O_5$.

Figure 1 - Diagramme d'équilibre du système binaire $PbO-Nb_2O_5$.

Parmi tous les composés définis existant dans ce diagramme :
$3PbO-Nb_2O_5$, $5PbO-2Nb_2O_5$, $2PbO-Nb_2O_5$, $3PbO-2Nb_2O_5$, $PbO-Nb_2O_5$ et $PbO-2Nb_2O_5$.
Seul le composé méta $PbO-Nb_2O_5$ manifeste une allotropie, d'ailleurs complexe, que nous aurons l'occasion de préciser plus loin (chap. II-2).

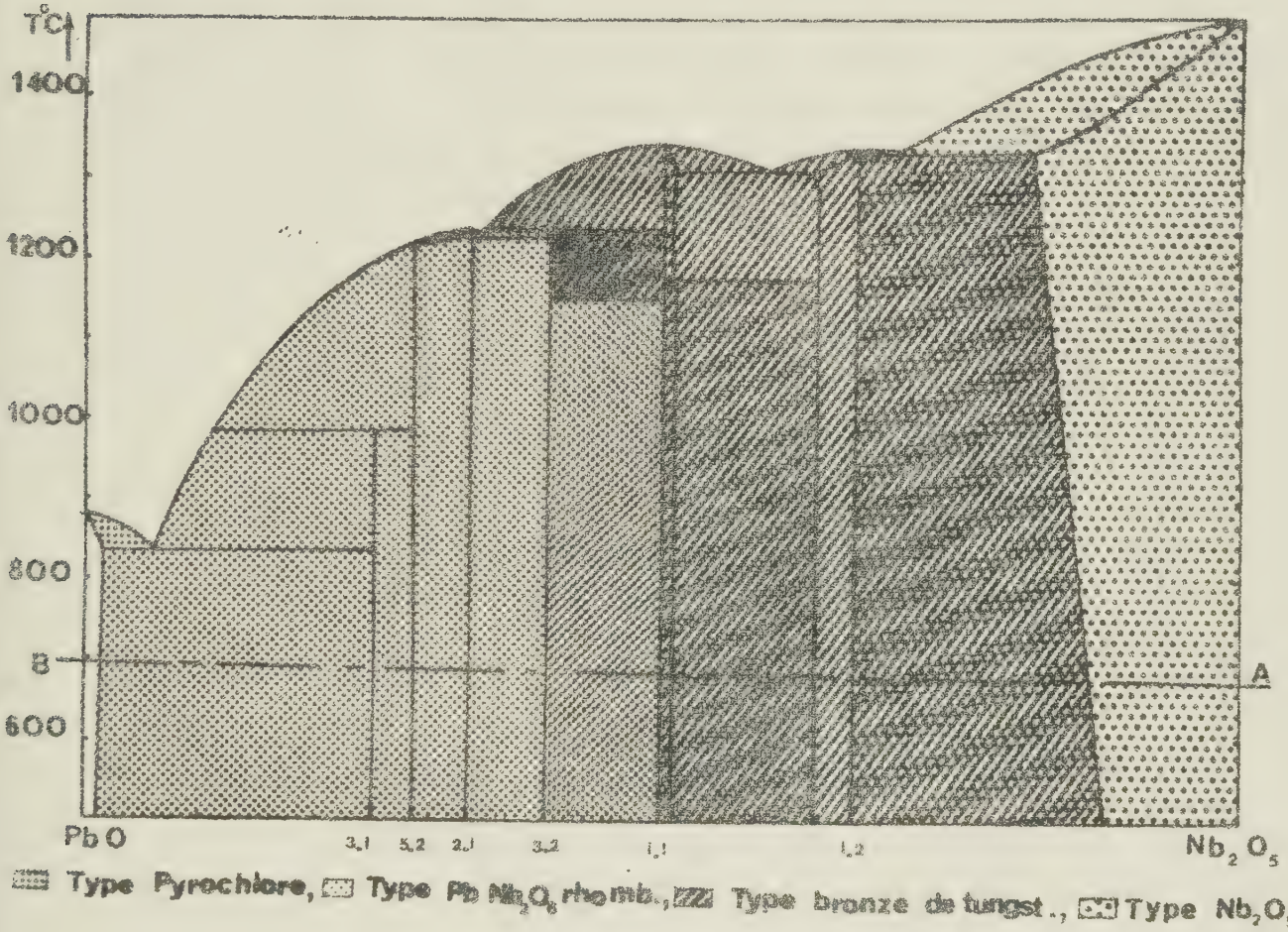


Figure 2 - Types de structures rencontrés dans le binaire $PbO-Nb_2O_5$

Si l'on exclut une variété rhomboédrique du composé méta, il est remarquable de constater que les types de structure auxquels ont pu être rattachés les divers composés sont au nombre de deux(figure 2).

- Un domaine de type pyrochlore pour les compositions riches en plomb.
- Un domaine de type bronze de tungstène pour les compositions riches en niobium.

Quant au composé méta $PbNb_2O_6$ qui se situe à la limite commune de ces deux domaines, s'il possède une variété rhomboédrique de structure originale (9,10) par rapport aux types pyrochlore et bronze de tungstène, les deux autres variétés orthorhombique et quadratique sont de type bronze de tungstène. Nous tenterons d'éclaircir différents problèmes qui se posent, d'une part sur les stabilités relatives des composés de type bronze de tungstène, d'autre part, sur les structures des composés définis de type pyrochlore.

CHAPITRE I - 3 Technique et appareillage utilisés.

Toutes les préparations d'échantillons ont été faites à partir des produits chimiques suivants : Nb_2O_5 (HERMANN, C. STARCK, BERLIN) de haute pureté à 99,9%, ZnO et $CaCO_3$ (MERCK pour analyses), $BaCO_3$, PbO, MgO, NiO, CdO et CuO (Prolabo pour analyses) enfin SnO (Synthèses et Recherches). Des analyses radiocristallographiques ont permis de vérifier pour chacun de ces produits leur conformité avec les Fiches ASTM correspondantes. En aucun cas nous n'avons utilisé des produits dont la présence d'impuretés de l'ordre de 1% aurait pu fausser les résultats concernant les stabilités et l'évolution des différentes variétés des composés préparés.

Pour la préparation des composés étudiés les produits de départ sont mélangés et homogénéisés en présence de liquide (eau distillée ou acétone) sur agitateur magnétique pendant environ une heure; une fois séchées en étuve à 110°C durant 24 heures les poudres sont broyées aussi finement que possible et pastillées en forme de disques ($\varnothing$ = 20mm) sous pression.

L'utilisation des différents fours - HERMANN-MORITZ et Compagnie Industrielle des Fours - sera définie pour chacune des préparations effectuées, nous avons en particulier bien contrôlé les vitesses de refroidissement qui peuvent être assez différentes en passant d'un type de four à un autre, et induire ainsi des phénomènes de trempe différents, nuisibles à la reproductibilité des résultats (chapitre II-2). Tous les traitements thermiques ont été effectués à l'air en creuset de platine, eux-mêmes placés dans des cages d'alumine à couvercle rôdé (surtout à cause de la volatilité bien connue de PbO).

Les différents diagrammes de poudre ont été enregistrés sur diffractogrammes, en utilisant le diffractomètre Philips PW 1330, par réflexion. La précision sur la mesure des angles de diffraction peut être définie à $\Delta(2\Theta) = \pm 0°05$. Lors d'études sur cristaux, les monocristaux sont sélectionnés avec un microscope polarisant LEITZ-WETZLAR et les clichés photographiques des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg ont été obtenus grâce à une chambre NONIUS montée sur un générateur PHILIPS PW 1060.

Les traitements numériques nécessaires à l'indiçage des diagrammes de poudre et à l'affinement des paramètres ont été réalisés par l'emploi des programmes respectifs "INDIC" et "LIPAR" (11) écrits en langage FORTRAN et utilisables sur ordinateur IBM 1130.

CHAPITRE II

ETUDE DES COMPOSES $xPbO_-yNb_2O_5$ DE TYPE BRONZE DE TUNGSTENE.

II - 1 Généralités sur les structures type bronze de tungstène.

Les bronzes oxygénés du tungstène et les structures qui se rattachent à ce type (A_xBO_3) manifestent essentiellement sur le plan géométrique la propriété commune de posséder des canaux limités par des octaèdres d'oxygène centrés sur un ion de transition (B). Ces canaux sont susceptibles de recevoir les ions A dont la taille est adaptée à la symétrie et à la dimension de ces "sites - tunnels".

A des déformations de la charpente d'octaèdres découle une évolution de structures qu'il est commode de présenter sous l'angle de leurs propriétés de symétrie, nous devons alors distinguer 3 types de bronzes.

1°) - Les bronzes cubiques - Ils peuvent être considérés comme issus directement du type pérovskite idéal ($NaWO_3$) mais avec une déficience d'ions Na^+ dans le réseau ($Na_{0,10}WO_3$), le tungstène existe alors sous forme d'ions W^{VI} et W^{V}. L'aspect bronze est directement lié à ce type de non-stoechiométrie basé sur un squelette de composition fixe WO_3(figure 3).

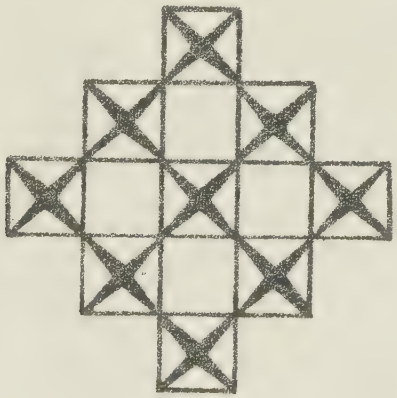


Fig 3 Maille pérovskite idéale

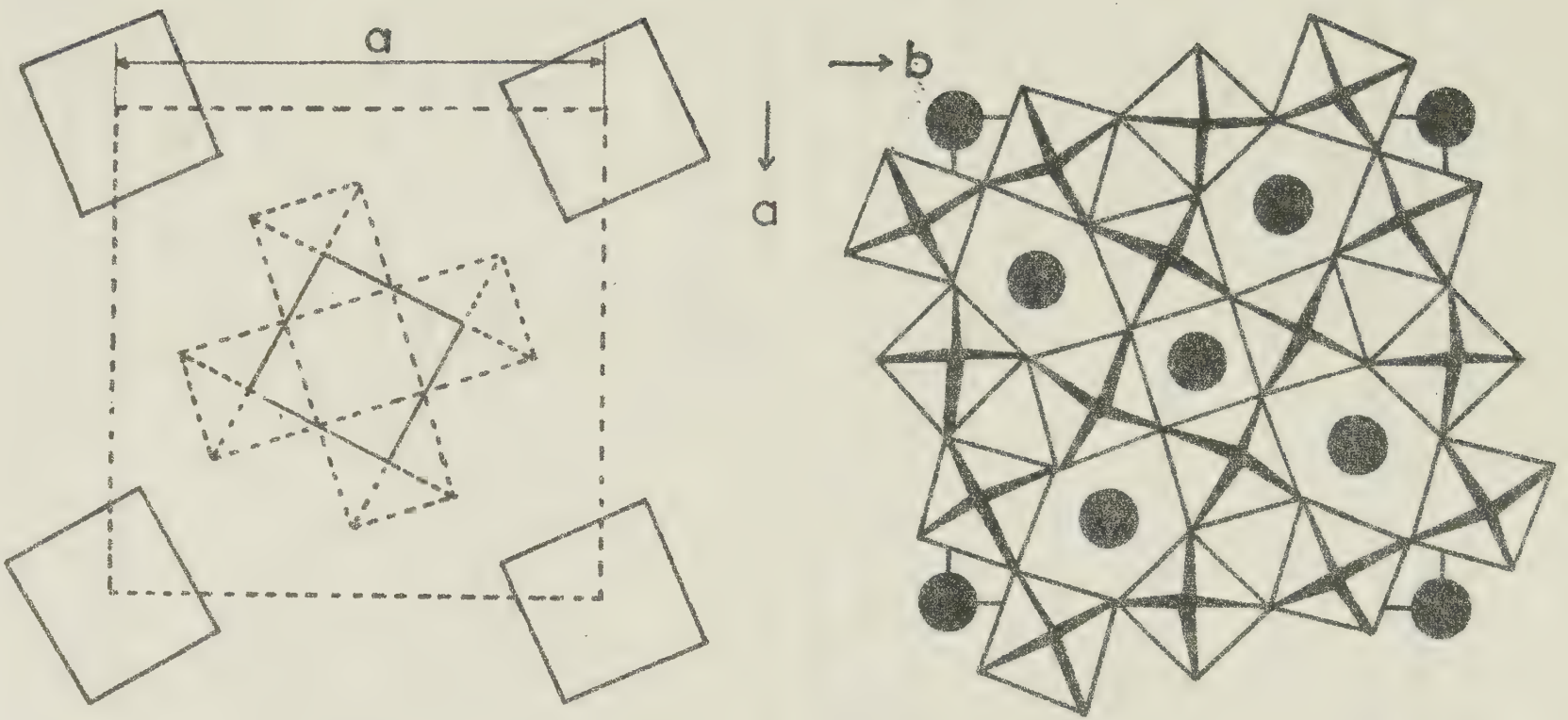


Figure 4 - 4a - Motifs pérovskites dans le type bronze de tungstène quadratique.
4b - Projection suivant $\vec{C}$ d'une couche d'une structure bronze de tungstène quadratique. d'après (13) .

2°) - Les bronzes quadratiques - dans lesquels la répartition des motifs pérovskite est caractéristique et peut être schématisée sur les figures 4a et 4b. Ici les sections des canaux sont de trois sortes : pentagonales, tétragonales, ou triangulaires.

Ces structures sont obtenues par exemple pour Na_xWO_3 mais seulement pour $0,28 < x < 0,38$.

Les niobates et tantalates de métaux divalents AB_2O_6 (ou A possède une taille suffisante Sr,Pb,Ba...) donnent en général des bronzes de ce type.

3°) - Les bronzes hexagonaux - possèdent des canaux dont les sections sont hexagonales ou triangulaires (figure 5) = seuls les premiers peuvent recevoir les ions A puisque ce type de bronze apparait pour A_xWO_3 avec A = K,Rb,Cs.

Enfin de très nombreuses substitutions de l'un ou l'autre des métaux A ou B sont possibles et les composés obtenus ont alors des structures plus complexes dérivées de l'un des 3 types élémentaires définis ci-dessus. Nous en citerons un exemple (figure 6) parmi d'autres pourillustrer ces possibilités; il s'agit des composés $(WO)_xNbO_3$ - dont plusieurs structures ont été récemment décrites par STEPHENSON (14).

L'influence de la substitution du niobium par le tungstène, dans $PbNb_2O_6$ qui devient alors $Pb_x(W_{1-2x}\ Nb_{2x})O_6$, sur les paramètres du métaniobate de plomb orthorhombique a été faite par LEPARMENTIER (20). Lorsque cette substitution est opérée en quantité suffisante la maille orthorhombique devient quadratique: il semble donc que le rôle du niobium est déterminant sur la déformation orthorhombique du bronze quadratique.

Un des facteurs les plus importants susceptibles d'orienter une structure vers l'un ou l'autre des 3 types de base des bronzes de tungstène, réside dans la taille et la quantité relative des ions d'insertion qui se placent dans les canaux.

Nous retrouverons d'ailleurs un autre aspect de ce problème de remplissage des canaux en étudiant la stabilité plus ou moins grande de la variété orthorhombique (de type bronze quadratique) du métaniobate de plomb.

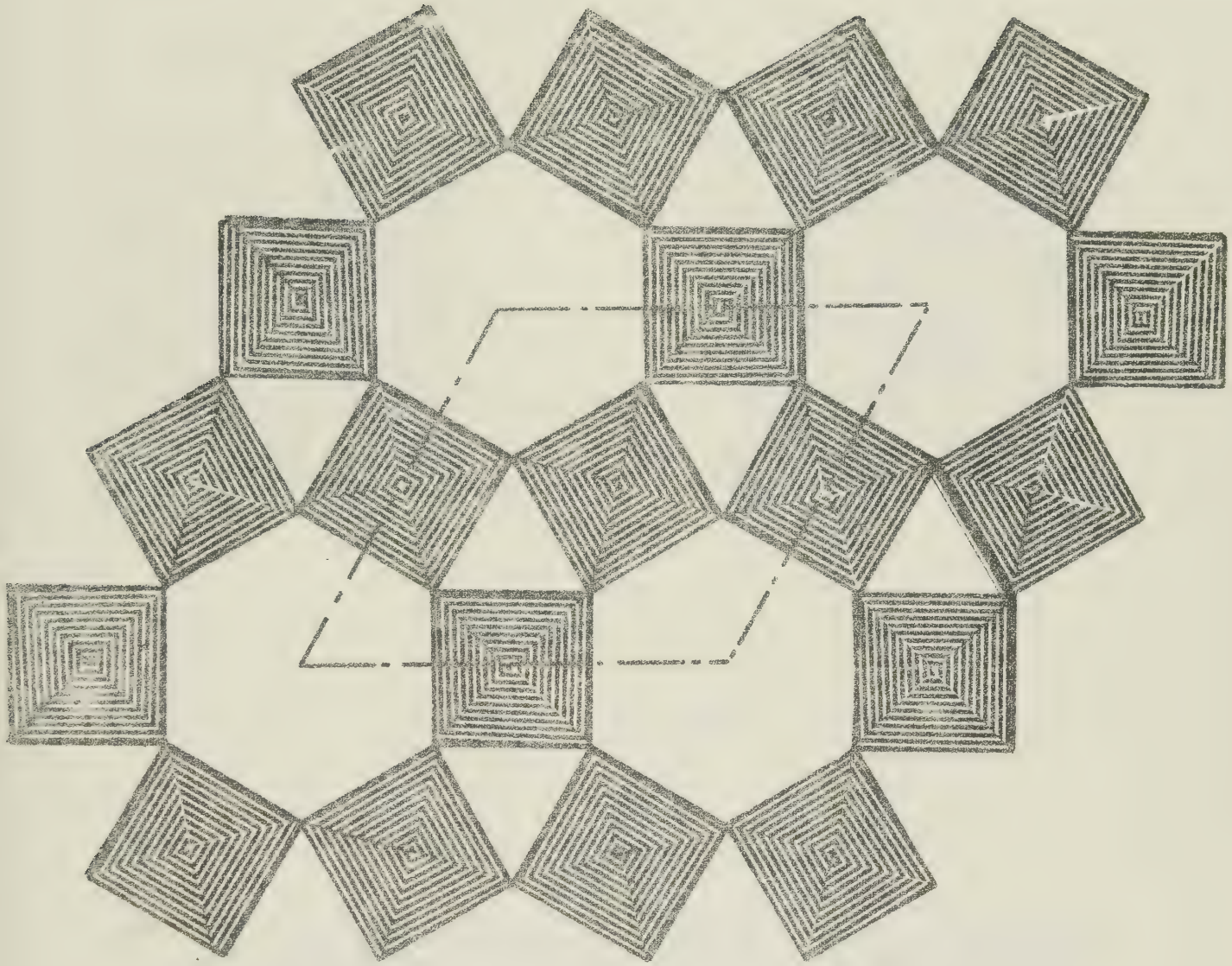


Figure 5 - Projection suivant $\vec{c}$ d'une couche d'une structure bronze de tungstène hexagonal d'après (13).

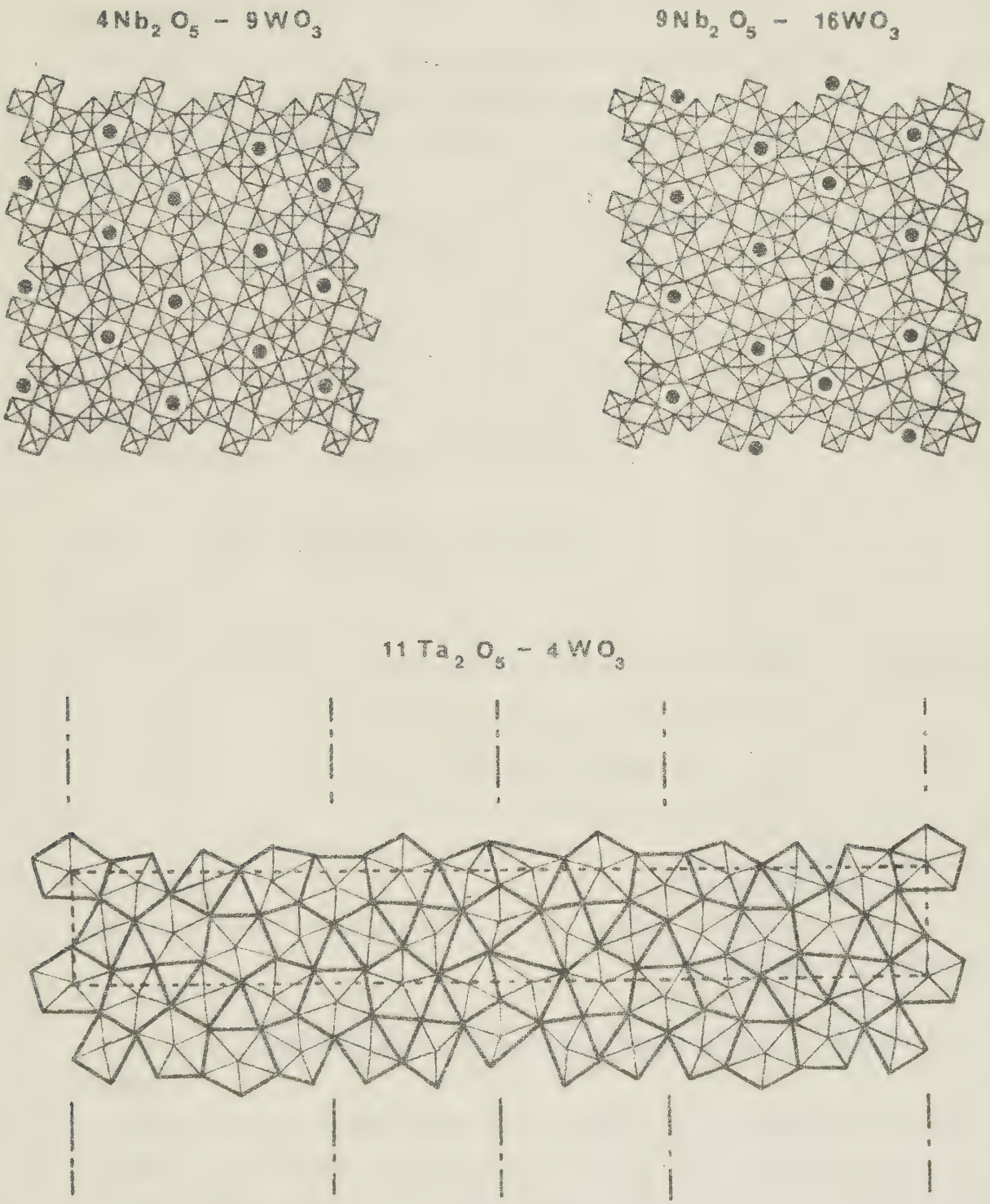


Figure 6 - Structures de types bronze de tungstène à motifs multiples dans la série de composés $xM_2O_5 - yWO_3$ (M = Nb,Ta)
d'après (14) (22)

Dans le binaire $PbO-Nb_2O_5$ seuls deux composés sont susceptibles d'exister sous cette forme, ce sont le métaniobate de plomb $PbO \cdot Nb_2O_5$ et le composé $PbO-2Nb_2O_5$

Il faut dès maintenant remarquer une différence fondamentale entre la stabilité de ces deux variétés isostructurales.

Le métaniobate de plomb ($PbNb_2O_6$) peut présenter 2 variétés de type bronze de tungstène:

- Une variété stable à haute température (de 1250°C jusqu'au point de fusion situé à 1343°C) de symétrie quadratique.
- Une variété métastable dans tout le diagramme ($PbO-Nb_2O_5$) de symétrie orthorhombique.

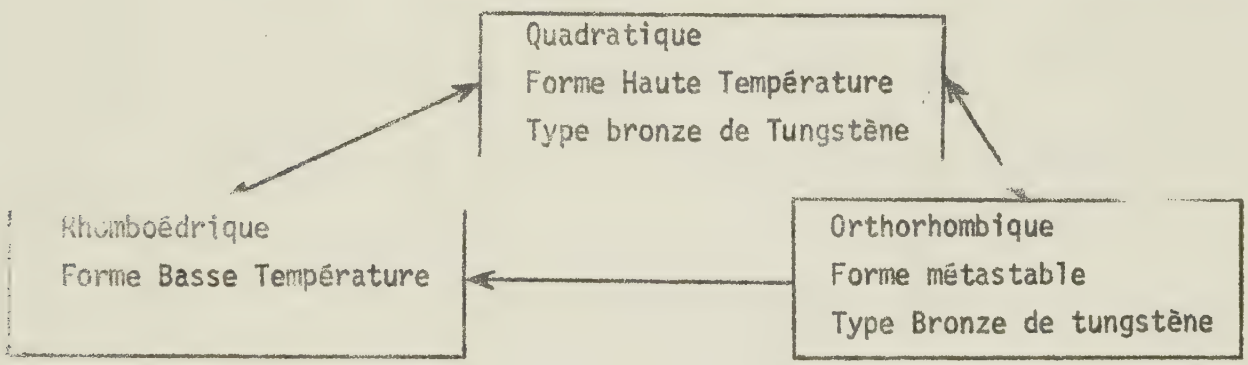
Par contre le composé $PbO-2Nb_2O_5$ ($PbNb_4O_{11}$) qui ne possède pas d'allotropie est stable sous sa forme bronze de tungstène jusqu'à sa fusion congruente à 1337°C.

Nous voyons donc que toute étude structurale de $PbNb_2O_6$ impose une définition préalable du polymorphisme de ce composé: c'est ce que nous rappellerons rapidement avant d'étudier plus en détail les conditions de stabilité de la variété orthorhombique de type bronze de tungstène.

II - 2 Le Métaniobate de plomb $PbNb_2O_6$

II - 2 - A Allotropie

L'allotropie de ce composé peut être représentée par le schéma suivant:



Les propriétés des 3 transitions correspondantes peuvent être ainsi résumées :

- Transition rhomboédrique ↔ quadratique : elle apparaît vers 1250°C lorsqu'on chauffe le composé; mais la température de transformation peut être abaissée par refroidissement de la phase quadratique. Cette transition est réversible quoique les modifications structurales qui lui sont associées soient importantes

- Transition quadratique↔orthorhombique: elle s'opère à une température bien déterminée qui est le point de Curie du composé (570°C). La transformation structurale intervenant entre la phase paraélectrique (quadratique) et ferroélectrique (orthorhombique) est relativement peu importante. C'est essentiellement la symétrie de la maille qui est concernée lors de cette transition, ici encore réversible.
- Transition orthorhombique→rhomboédrique: la phase orthorhombique étant métastable, la transformation se fait plus ou moins spontanément à la température ordinaire et est évidemment irréversible. Elle peut être fortement influencée par différents facteurs mécaniques, thermiques ou chimiques: elle est par exemple toujours favorisée par une élévation de température. Quant à l'influence des impuretés sur cette transformation nous y reviendrons de manière plus précise (chapitre II-2-C).

II - 2 - B - Aspect structural des transitions.

Les structures des trois variétés ont été décrites soit après détermination directe par diffraction de rayons X sur monocristaux, soit par extrapolation de résultats obtenus sur des solutions solides isostructurales (9,10). Nous voyons sur la figure 7 que l'environnement octaédrique du niobium par l'oxygène est bien respecté dans les trois variétés. Ce caractère commun des structures a pour origine la valeur du rapport entre les rayons ioniques de Nb^{+5} et de O^{-2}, $\rho(Nb^{+5}) / \rho(O^{-2}) = 0,51$ qui est bien compris dans les limites théoriques de l'hexacoordinence ($0,414 < \rho < 0,732$).

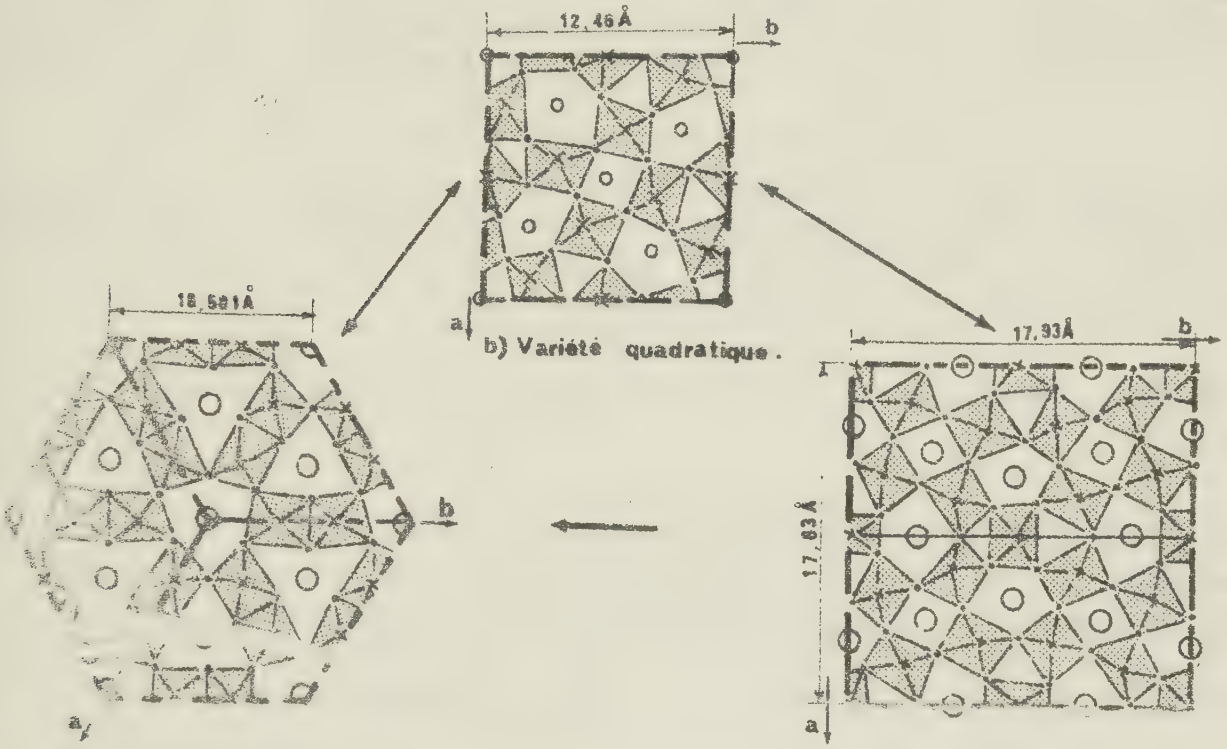


Figure 7 - Polymorphisme de $PbNb_2O_6$.

Par contre l'organisation de ces octaèdres entre eux est susceptible de changements plus ou moins importants selon la transition envisagée. Sous cet angle, aucune modification majeure n'intervient lors de la transition quadratique → orthorhombique, ces deux phases étant isostructurales. Il n'en va pas

de même lors des transitions mettant en jeu la phase rhomboédrique, puisqu' alors les octaèdres viennent se lier par paires en mettant en commun une de leurs arêtes. Ce réarrangement des liaisons entre octaèdres a une conséquence directe sur le nombre et la géométrie des sites susceptibles d'accueillir du plomb (ou des éléments divalents de taille comparable), nous en explicitons les résultats dans le tableau suivant :

	Maille rhomboédrique	Maille quadratique	Maille orthorhombique
Dénombrement des sites (symétrie suivant une section 001)	9 sites sensiblement équivalents. (Trigonaux)	4 sites (pentagonaux) 2 sites (tétragonaux) 4 sites (trigonaux)	8 sites (pentagonaux) 4 sites (tétragonaux) 8 sites (trigonaux)
Remplissage par les atomes lourds.	simple bijection entre les 9Pb et les 9 sites.	$5Pb^{++}$ répartis dans les 4 sites pentagonaux et les 2 sites tétragonaux ; les 4 sites trigonaux toujours vides.	$10Pb^{++}$ répartis dans les 8 sites pentagonaux et les 4 sites tétragonaux; les 8 sites trigonaux toujours vides.

L'existence et la répartition des sites, limités par les octaèdres NbO_6, et pouvant insérer des cations de rayon de l'ordre de 1 Å, paraissent être déterminantes quant à la stabilité structurale des différentes phases.

Nous remarquons en effet, tout d'abord que dans la phase rhomboédrique la plus stable :

- il n'existe pas de site inoccupé.
- les sites ont tous une taille comparable.
- tous les sites occupés par le plomb possèdent une symétrie trigonale suivant (001).

Ces conditions ne peuvent de toute évidence être que favorables à la stabilité de la charpente d'octaèdres NbO_6 si on les compare à celles qui existent dans les phases quadratique et orthorhombique de type bronze de tungstène pour lesquelles les cavités sont moins bien équilibrées en répartition,

en remplissage et en symétrie.

Ces remarques nous serviront de base à l'étude de la stabilité de la phase orthorhombique que nous nous sommes proposés d'étudier.

II - 2 - C - La phase orthorhombique de $PbNb_2O_6$.

Cette phase du métaniobate de plomb est particulièrement intéressante du point de vue de ses qualités ferroélectriques. L'élaboration de ce matériau se heurte fréquemment au fait que la phase est constamment métastable dans le diagramme d'équilibre $PbO-Nb_2O_5$. Le problème de la stabilisation de cette variété du métaniobate de plomb est donc intéressant non seulement sur le plan théorique de la réorganisation structurale d'une variété métastable en une autre plus stable, mais également sur le plan technique de la fabrication de céramiques ferroélectriques.

Trois types de facteurs peuvent intervenir pour inhiber, ralentir ou au contraire accélérer la transformation spontanée:

$PbNb_2O_6$ orthorhombique ⟶ $PbNb_2O_6$ rhomboëdrique

- les traitements mécaniques
- les traitements thermiques
- les traitements chimiques

a) Sur les influences possibles des conditions mécaniques de préparation de la phase, nous nous contenterons de rappeler quelques résultats d'observations simples mais fréquemment vérifiés, à savoir : la variété est stable quand elle est obtenue sous forme de monocristaux; par contre elle est d'autant moins stable sous forme pulvérulente que la finesse de la poudre et la pression de pastillage des disques d'oxydes de départ étaient moins poussées. Ce résultat n'est pas négligeable si l'on considère que la plupart des préparations se font sous forme de céramiques. L'obtention et la conservation de la phase orthorhombique dépendent donc pour une certaine part de la cohésion des oxydes réactifs pendant la préparation, et ceci pour un même traitement thermique. Tous nos échantillons sont préparés à partir d'un mélange en proportion stoechiométrique de pentoxyde de niobium Nb_2O_5 et d'oxyde de plomb PbO, homogénéisé dans l'acétone ou l'eau évaporée en étuve, broyé dans un mortier d'agate.

La poudre est alors pastillée en forme de disque sous 700kg/cm^2.

b) L'étude comparative des traitements thermiques a pu révéler une importance capitale sur la formation et sur la stabilité de $PbNb_2O_6$ orthorhombique. Nous pouvons distinguer 3 éléments susceptibles d'influencer les résultats obtenus: la température de traitement, la durée du palier de température maximum, enfin le régime de refroidissement du produit.

Par température de traitement nous entendons la température maximum à laquelle sont portés les réactifs.

La forme orthorhombique de $PbNb_2O_6$ pur apparaît à peu près seulement pour des températures supérieures à 1300°C.

Rappelons en effet (23) que PbO et Nb_2O_5 en proportion molaire 1/1 commencent à réagir à 550°C pour donner le composé: $3PbO.2Nb_2O_5$ de type pyrochlore. Pour un traitement des échantillons vers 800°C la phase $PbNb_2O_6$ rhomboédrique apparaît au détriment de $3PbO_2Nb_2O_5$. Tout se passe comme si (pour des températures de traitement de 600°C à 1200°C) nous avions la réaction:

$3PbO_2Nb_2O_5 + Nb_2O_5 \longrightarrow 3PbNb_2O_6$ rhomboédrique

Puis à partir d'un traitement à 1300°C et jusqu'au point de fusion (1343°C):

$PbNb_2O_6$ rhomboédrique $\longrightarrow$ $PbNb_2O_6$ bronze de tungstène

Dans ces conditions la quantité de métaniobate de plomb orthorhombique formé est alors d'autant plus importante que le palier de traitement est plus long. En outre le produit obtenu est plus stable, ce qui signifie que la transformation spontanée à la température ambiante:

$PbNb_2O_6$ orthorhombique $\longrightarrow$ $PbNb_2O_6$ rhomboédrique

au lieu de s'effectuer en quelques jours pour les échantillons chauffés quelques heures de 1250°C à 1300°C pendant plus de 24 heures.

L'effet de trempe est également très important et agit dans un sens favorable au maintien du type de structure bronze de tungstène ce qui est logique, compte tenu de la formation de la phase isotype quadratique stable à haute température. Nous avons particulièrement vérifié cet effet, corrélativement avec l'influence de petite quantité de zinc, de fer ou de cuivre. En effet, comme nous le verrons ci-dessous la présence d'une petite quantité de

cations divalents dans $PbNb_2O_6$ a pour effet de favoriser la transition :

$PbNb_2O_6$ bronze de tungstène ⟶ $PbNb_2O_6$ rhomboédrique

Nous avons analysé les effets de trempe sur des échantillons de ($PbO + Nb_2O_5$) dopés à 2% par un des trois cations envisagés. Dans ce but nous avons utilisé 2 types de fours dont les caractéristiques de refroidissement par simple inertie thermique étaient différentes :

- Un four à moufle de type SM 12 (C.I.F Compagnie Industrielle des Fours).
- Un four tubulaire de type 17/68 (HERMANN-MORITZ).

Dans les deux cas le traitement thermique résidait en un palier de chauffage à 1450°C pendant 5 heures à la suite duquel nous opérions un refroidissement à la température ambiante dans des conditions caractéristiques des fours utilisés à savoir :

- Pour le four SM 12 (figure 8 courbe 1): une descente en température contrôlée par programme de 1450°C à 940°C en 4 heures suivie d'un refroidissement par inertie thermique de 940°C à 500°C en 16 heures.

- Pour le four 17/68 (figure 8 courbe 2) : le refroidissement par inertie thermique est relativement rapide de 1450°C à la température ambiante en 5 heures.

Le dépouillement des diagrammes de poudre (D.S) des produits obtenus dans ces deux conditions expérimentales a montré que nous obtenions dans le 1er cas la phase rhomboédrique du métaniobate de plomb (phase stable) tandis que dans le second cas c'était la phase orthorhombique (métastable) qui apparaissait, et cela aussi bien pour un dopage avec le zinc qu'avec le fer ou le cuivre.

Nous avons voulu vérifier qu'il y avait bien un effet de trempe favorable à la formation de la phase orthorhombique dans le second cas: pour cela nous avons programmé le refroidissement du four 17/68 de manière à obtenir une descente de température linéaire de 1450°C à 400°C en 10 heures (figure 8 courbe 3). Dans cette dernière condition nous avons alors obtenu la phase rhomboédrique de $PbNb_2O_6$.

Ces résultats rassemblés dans le tableau suivant :

Four utilisé / dopage 2%	Four C.I.F REFROIDISSEMENT lent.	Four H.M REFROIDISSEMENT rapide .	Four H.M REFROIDISSEMENT lent.
Cu^{++}	-	+	-
Fe^{++}	-	+	-
Zn^{++}	-	+	-

(+) Effet stabilisateur sur $PbNb_2O_6$ orthorhombique.

(-) Effet inhibiteur sur $PbNb_2O_6$ orthorhombique.

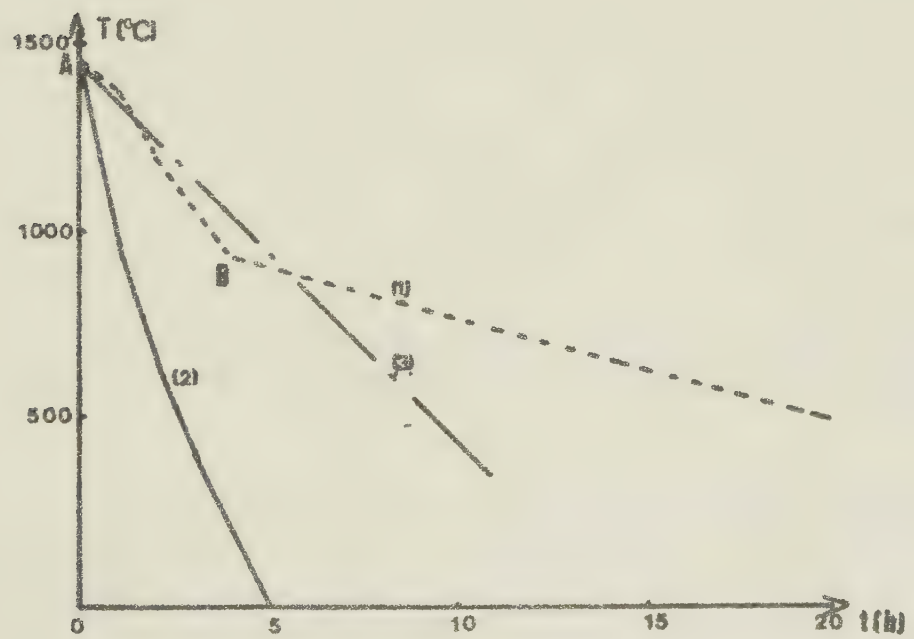


Figure 8 - Vitesses de refroidissement comparées des fours C.I.F. , SM12 et H.M.

montrent que l'effet de trempe est déterminant sur l'existence de la structure type bronze de tungstène à la température ambiante. Rappelons que la phase haute température (quadratique) est également du type bronze de tungstène, un refroidissement suffisamment rapide du composé $PbNb_2O_6$ porté à 1450°C a donc pour conséquence un maintien du type de structure stable à haute température.

Un refroidissement lent par contre favorise la transition:
$PbNb_2O_6$ (type bronze de tungstène) ⟶ $PbNb_2O_6$ (rhomboédrique).

Nous voyons donc toute l'importance que peut avoir le passé thermique lors de la synthèse du métaniobate de plomb si l'on veut prévoir l'obtention d'une phase déterminée et le degré de stabilité dans le cas de la variété orthorhombique.

c) Le facteur chimique est également très important dans les résultats que l'on peut attendre pour la synthèse de $PbNb_2O_6$. Nous pouvons en envisager l'importance sous 2 aspects:

α) - Sur un plan fondamental, il nous a semblé intéressant d'étudier systématiquement l'influence de divers éléments (que nous restreindrons aux cations divalents) sur la stabilité d'une structure naturellement métastable de type bronze de tungstène.

β) - Sur un plan plus technique, la fabrication de céramiques ferroélectriques peut être réalisée à partir de matières premières plus ou moins pures, ou encore des éléments étrangers à $PbNb_2O_6$ peuvent y être introduits dans le but d'exalter la constante diélectrique naturelle du composé pur, ce qui est le cas le plus fréquent dans des publications à caractère physique.

Des travaux antérieurs ont pu signaler l'influence positive du baryum et du strontium vis à vis de la stabilité de la forme orthorhombique de $PbNb_2O_6$ (15,16).

La détermination directe de la structure de la solution solide $Pb_{0.7}Ba_{0.3}Nb_2O_6$ de type bronze de tungstène (23) a pu montrer que le baryum était distribué statistiquement dans les cavités pentagonales les plus volumineuses de la maille, alors que le plomb était préférentiellement réparti dans les cavités tétragonales (voir figure 7). L'effet de stabilisation découlant de la présence du baryum avait pu être interprété le plus simplement, en attribuant au baryum ($r(Ba^{++})$ = 1,35 Å) une fonction de remplissage des sites pentagonaux plus convenable qu'avec le plomb ($r(Pb^{++})$ = 1,21 Å).

Nous avons voulu vérifier si cet effet de stabilisation était susceptible d'une interprétation logique à partir d'un certain nombre de résultats expérimentaux. Dans ce but nous avons étudié systématiquement l'influence des cations bivalents ajoutés dans la proportion pondérale de 2% du composé utilisé par rapport à $PbNb_2O_6$.

Les conditions opératoires, mécaniques et thermiques sont évidemment restées identiques pour la préparation de tous les échantillons: disques pressés sous 700 kg/cm^2, chauffésà l'air à 1450°C pendant 5 heures avec régime de refroidissement indiqué figure 8 - courbe 1. (four CIF. SM12).

Nous trouvons dans le tableau ci-dessous les composés utilisés pour introduire les cations bivalents correspondants dans $PbNb_2O_6$.

composés	MgO	NiO	ZnO	$Fe(C_2O_4)$	CuO	CdO	$CaCO_3$	SnO
ions introduits	Mg^{++}	Ni^{++}	Zn^{++}	Fe^{++}	Cu^{++}	Cd^{++}	Ca^{++}	Sn^{++}

Dans les mêmes conditions de préparation, la réaction entre les oxydes purs (PbO + Nb_2O_5) a pour effet de former la phase orthorhombique de $PbNb_2O_6$.

Or l'influence des cations utilisés permet de les classer en 2 groupes distincts:

1° Les cations dont la présence est favorable à la formation de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique: Mg^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Fe^{++}, Cu^{++}.

2° Les cations dont la présence n'empêche pas la formation de $PbNb_2O_6$ orthorhombique: Cd^{++}, Ca^{++}, Sn^{++} auxquels on peut ajouter le strontium et le baryum dont l'action stabilisante sur la phase bronze de tungstène a déjà été signalée.

Si nous mettons en évidence le facteur taille de chacun de ces cations:

cation	Mg^{++}	Ni^{++}	Zn^{++}	Fe^{++}	Cu^{++}	Cd^{++}	Ca^{++}	Sn^{++}	Sr^{++}	Pb^{++}	Ba^{++}
rayon ionique(Å)	0,65	0,72	0,74	0,76	0,83	0,97	0,99	1,09	1,13	1,21	1,35
effet sur la stabilité de $PbNb_2O_6$	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+

Nous voyons que son influence semble déterminante sur les résultats obtenus: ceci confirmerait l'hypothèse déjà envisagée qui attribuerait aux ions de taille suffisante une fonction de remplissage des sites de la structure de type bronze de tungstène susceptible d'en conserver ou même d'en renforcer la stabilité. Mais un problème se pose pour savoir ce qu'il advient de ces ions étrangers en faible quantité par rapport à $PbNb_2O_6$. Pour cela, et compte tenu des résultats expérimentaux nous devons considérer les deux cas suivants:

1er cas : Avec les ions Cd^{++}, Ca^{++}, Sn^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}.

($0,97 < r(Å) < 1,35$) nous pouvons raisonnablement penser qu'ils peuvent s'insérer dans les sites libres de la structure bronze de tungstène. Rappelons en effet que la maille de $PbNb_2O_6$ orthorhombique (a = 17,65 Å b = 17,91 Å c = 3,895 Å) possède 12 sites: 4 tétragonaux et 8 pentagonaux, et contient 10 groupements formulaires $PbNb_2O_6$ de sorte que les 5/6 des sites possibles sont occupés par le plomb dans le composé stoechiométrique $PbNb_2O_6$.

Comme nous le vérifions sur la figure 9 qui représente une comparaison entre les diagrammes de poudre Debye-Scherrer de $PbNb_2O_6$ orthorhombique pur (figure 9a) et le composé préparé en présence de 2% de cadmium (figure9b) ou de 2% d'étain stanneux (figure 9c) ou de 2% de calcium (figure 9d), aucune raie nouvelle par rapport au composé pur stoechiométrique ne révèle la présence d'une nouvelle phase. Nous pouvons donc supposer que tout, ou la majeure partie de

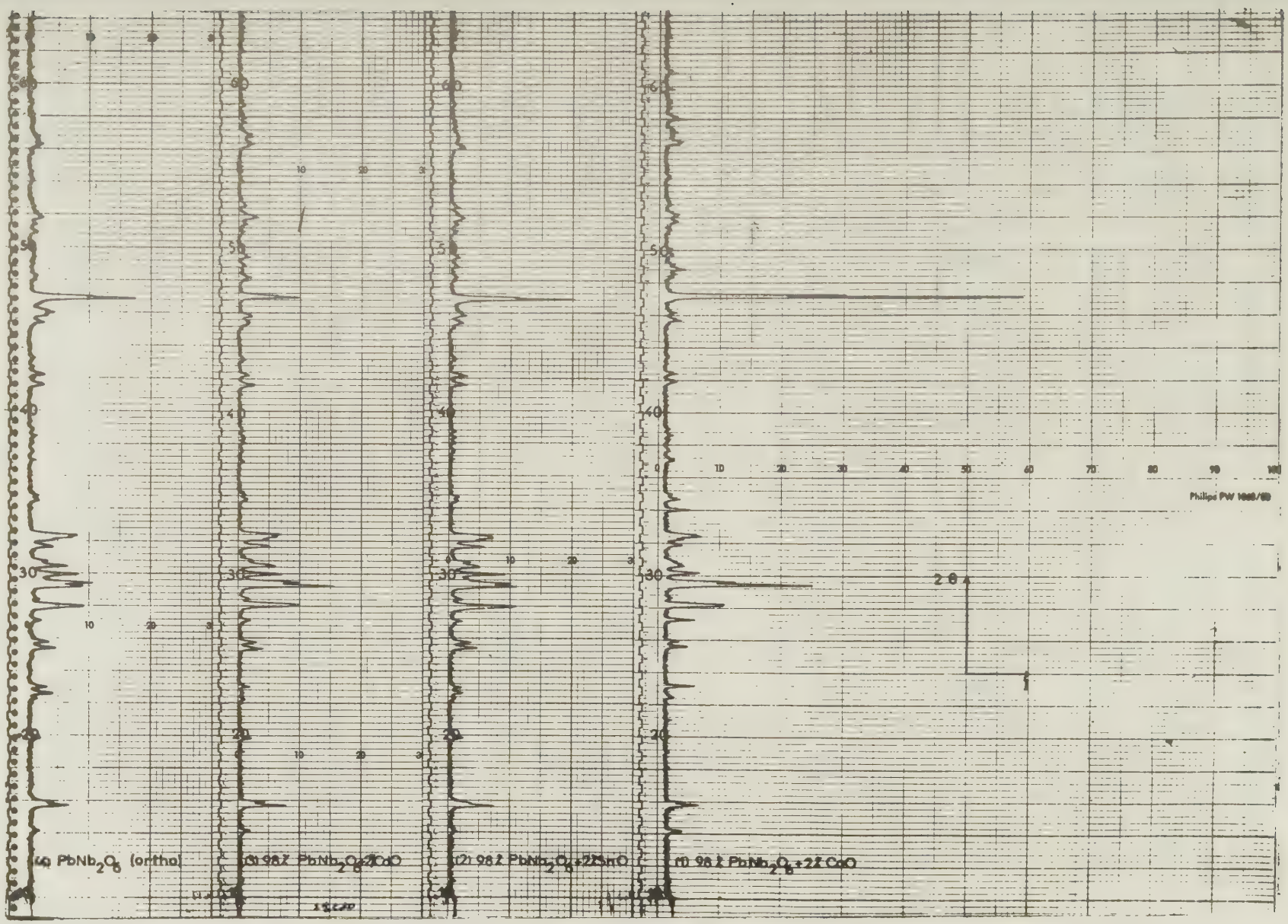


Figure 9 - Diagrammes de poudre montrant l'évolution de Pb Nb_2 O_6 orthorhombique en présence de petites quantités de cations divalents de rayons>1 Å

l'ion étranger s'est inséré dans le réseau bronze de tungstène.

Il est vraisemblable que le départ d'une légère quantité de PbO par volatilité lors du chauffage de l'échantillon, pouvant justement être évalué à 2% du poids total, rendrait possible la formation de solutions solides $Pb_xM_{1-x}Nb_2O_6$ telles qu'elles ont été étudiées antérieurement dans les cas où M = Ba, Ca, Sr.

2ª cas : Avec les ions Mg^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Fe^{++} et Cu^{++} ($0,65 < r(A) < 0,83$) et dans les mêmes conditions de préparation, $PbNb_2O_6$ orthorhombique est détruit au profit de la phase $PbNb_2O_6$ rhomboédrique. Or nous savons que cette structure ne possède pas de sites libres (figure 7a) autres que ceux occupés par le plomb: 9 sites accueillant Pb^{++} dans la maille hexagonale. Au cours de nos travaux nous n'avons à aucun moment pu préparer de solution solide de cette phase avec un élément étranger.

De fait, comme il ressort des diagrammes de la figure 10, nous vérifions que la démixtion entre la phase $PbNb_2O_6$ rhomboédrique et la phase $ZnNb_2O_6$ orthorhombique est décelable à partir de 1,5% de ZnO par rapport à $PbNb_2O_6$ (en poids) et, est nettement établie pour 2% de ZnO (figure 10c).

Ici encore la faible perte en PbO volatil, laissant un léger excès relatif de Nb_2O_5 permet la formation du métaniobate de l'élément étranger.

En résumé, nous voyons qu'il est possible d'interpréter logiquement les résultats obtenus à partir de la connaissance des structures des deux phases de $PbNb_2O_6$ concernées.

L'influence d'ions étrangers introduits en faible pourcentage agit de manière importante sur le polymorphisme du métaniobate de plomb.

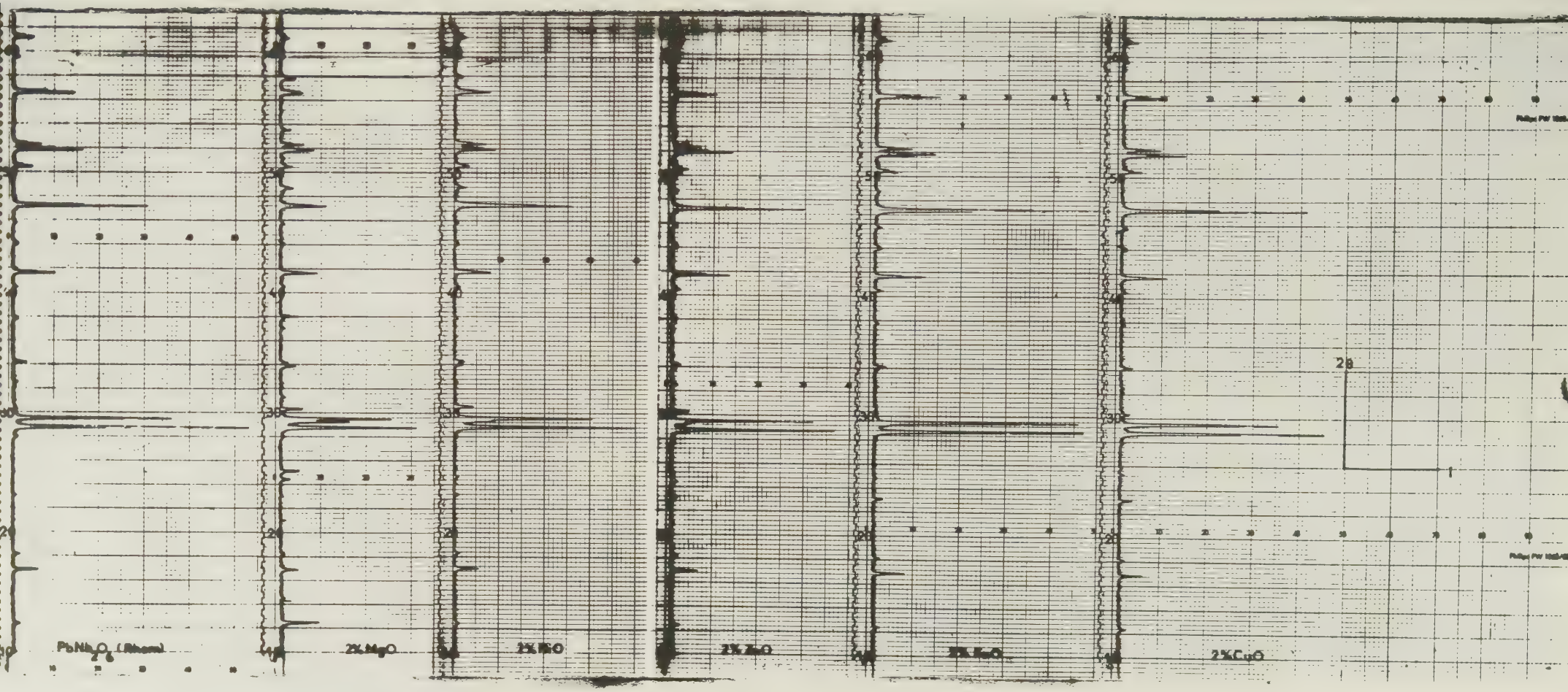


Figure 10 - Diagrammes de poudre montrant l'évolution de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique en présence de petites quantités de cations divalents de rayons < 1 Å

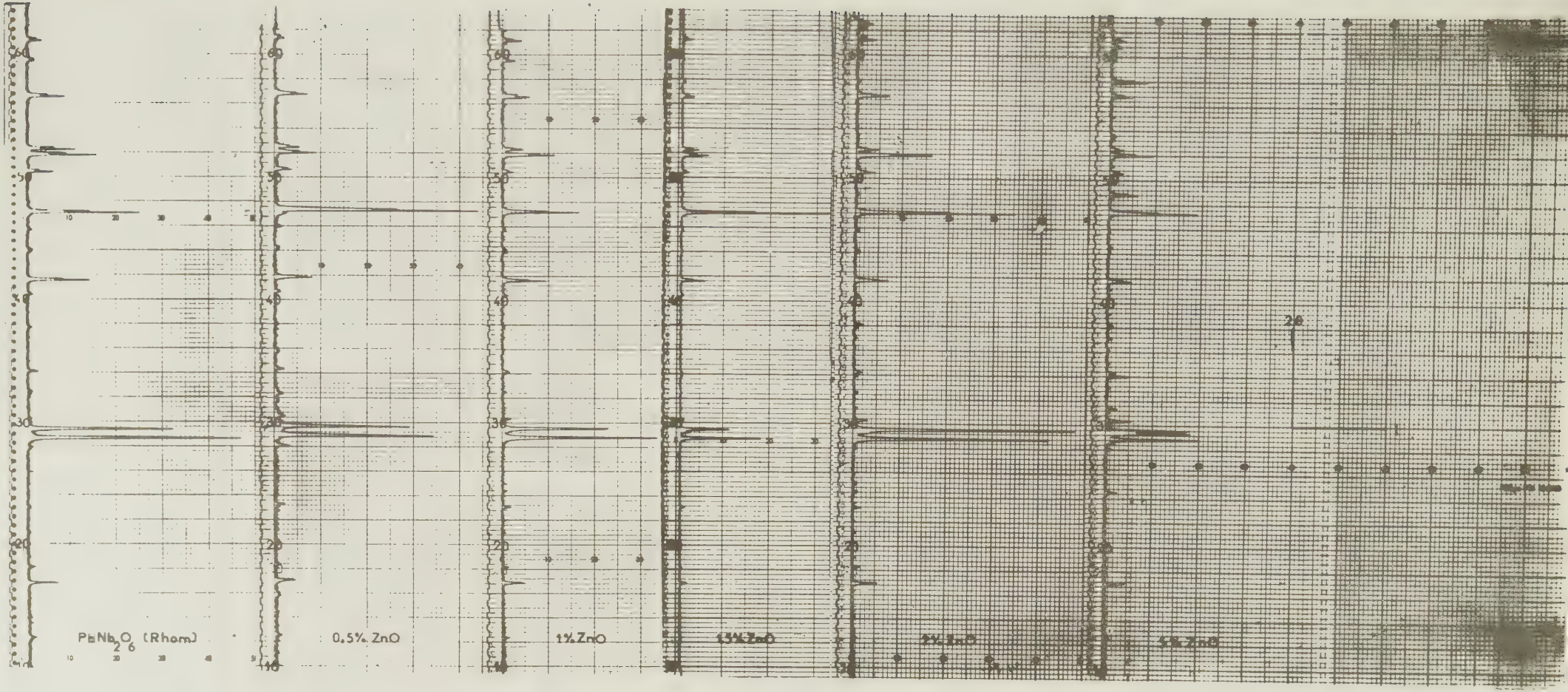


Figure 10 bis - Diagrammes de poudre montrant l'influence de ZnO sur $PbNb_2O_6$ rhomboédrique

II - 3 - Le composé $PbO-2Nb_2O_5$.

Le diagramme d'équilibre $PbO-Nb_2O_5$ (figure 2) montre que la structure bronze de tungstène se manifeste non seulement pour deux des phases du métaniobate de plomb (orthorhombique et quadratique) mais aussi pour le composé $PbO-2Nb_2O_5$.

Ce composé a été mis en évidence pour la première fois par ROTH en 1959 (8). Le diagramme de poudre donné par cet auteur est indexé à partir d'une pseudomaille quadratique de type bronze de tungstène, de paramètres $a = 12,44$ Å et $c = 3,94$ Å. Toutefois de nombreuses réflexions ne peuvent être ainsi indexées de sorte que nous avons repris une étude de définition de la maille à partir de monocristaux de $PbNb_4O_{11}$. Ceux-ci ont été préparés par voie sèche à partir des oxydes PbO et Nb_2O_5 en quantité stoechiométrique; le traitement thermique a consisté en un chauffage à 1450°C pendant 5 heures (Four SM 12) d'échantillons pastillés sous 700 kg/cm^2.

Les monocristaux obtenus sont jaune-vert présentant le plus souvent la forme de parallélépipèdes monocliniques.

L'observation de ces cristaux sous microscope polarisant montre une extinction à 90°, parallèlement et perpendiculairement à la direction d'allongement.

Il est intéressant de noter que la coloration des cristaux est influencée par l'action de la lumière. De jaune-vert, les cristaux deviennent brun-clair violacé lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Ce changement de coloration est réversible, les cristaux reprenant leur teinte jaune-vert d'origine dans l'obscurité. Il ne semble pas que l'action des radiations U.V. renforce ce photochromisme: en effet, nous avons observé que ces cristaux jaune-vert, qu'ils soient exposés pendant une heure à la lumière naturelle, sous une lampe à incandescence ou encore sous une lampe à U.V. (Philips MLU 300W) prennent sensiblement la même couleur.

Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg ont été enregistrés par rotation du cristal autour des 3 axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Leur indiçage s'est en effet révélé assez complexe, compte tenu de la présence de réflexions de surstructure dont l'intensité est extrêmement faible suivant $\vec{c}$ et surtout suivant $\vec{a}$.

Les lois d'extinction systématiques finalement adoptées:

h k l	h+l ≠ 2n	h 0 0	(h ≠ 2n)
h k 0	(h ≠ 2n)	0 k 0	pas de conditions
h 0 l	(h+l ≠ 2n)	0 0 l	(l ≠ 2n)
0 k l	(l ≠ 2n)		

sont caractéristiques d'une maille orthorhombique à faces B centrées. Trois groupes de symétrie répondent à ces conditions : B 2 2 2 (D_2^6), Bm2m (C_{2v}^{11}) et Bmm2 ou B2mm (C_{2v}^{14}).

L'indiçage du diagramme de poudre, grâce à l'utilisation des programmes "INDIC" et "LIPAR" (11) a donné les résultats rapportés sur le tableau I. La valeur des paramètres de maille mesurés sur les clichés de Weissenberg puis affinés par la méthode des moindres carrés à partir des distances interréticulaires observées sur le diagramme de poudre:

$a = 34{,}87 \pm 0{,}02$ Å $\quad b = 17{,}608 \pm 0{,}008$ Å $\quad c = 7{,}914 \pm 0{,}003$ Å

montre bien que la maille de $Pb\ Nb_4\ O_{11}$ de type bronze de tungstène, peut dériver simplement de la maille bronze de tungstène quadratique classique (comme dans la forme haute température de $Pb\ Nb_2\ O_6$) ; cette maille quadratique a pour paramètres $a_q \simeq 12{,}5$ Å et $c_q \simeq 3{,}9$ Å .

Nous voyons en effet que les relations :

$$a \simeq 2\, a_q \sqrt{2} \qquad b \simeq a_q \sqrt{2} \qquad c \simeq 2\, c_q$$

caractérisent bien l'orientation des axes par rapport à la structure bronze de tungstène : nous retrouvons d'une part 2 couches de type bronze quadratique sensiblement superposées suivant la direction $\vec{c}_q$ et d'autre part les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ inclinées à $\pi/4$ par rapport aux axes quadratiques $\vec{a}_q$ et $\vec{b}_q$.

Nous avons vérifié que certains des groupes de symétrie retenus pour la structure de $Pb\ Nb_4\ O_{11}$ sont compatibles avec les déformations envisagées à partir de la maille bronze quadratique; ceux-ci peuvent en effet être considérés comme des sous-groupes du groupe quadratique P 4/m b m auquel appartient la maille la plus simple des composés du type bronze quadratique.

TABLEAU I - Diagramme de poudre du composé $PbNb_4O_{11}$.

d'après R.S.Roth (8)			au laboratoire			
d_{hkl}	I/I_o	hkl quadratique	d_{hkl} obs	d_{hkl} cal	I/I_o	h k l orthorhombique
8,84	7	110	8,82	8,80	13	0 2 0
6,24	15	020	6,19	6,19	13	4 2 0
5,576	15	120	5,56	5,56	11	2 3 0
			5,53	5,52	12	6 1 0
3,948	32	001	3,94	3,95	100	0 0 2
3,857	6	-	3,84	3,85	5	2 0 2
			3,75	3,76	4	2 1 2
3,601	5	-	3,59	3,60	9	4 0 2
3,528	8	-	3,51	3,52	7	0 5 0
3,455	14	230	3,45	3,45	13	2 5 0
			3,43	3,42	14	7 3 1
3,333	16	021	3,32	3,33	12	4 2 2
3,218	55	121	3,21	3,21	26	6 1 2
3,109	5	040	3,10	3,10	6	3 5 1
3,067	8	-	3,06	3,07	7	6 2 2
3,020	100	140	3,01	3,01	54	6 5 0
			3,00	2,998	85	10 3 0
2,942	32	330 / 221	2,937	2,943	24	11 0 1
			2,926	2,930	44	8 0 2
2,861	5	-	2,851	2,857	3	6 3 2
2,786	60	240 / 131	2,782	2,781	28	4 6 0
2,627	4	-				
2,596	23	331	2,597	2,601	11	2 5 2

d_{hkl}	I/I_o	hkl	d_{hkl}obs	d_{hkl}cal	I/I_o	h k l
2,520	4	-	2,587	2,588	10	10 1 2
2,441	9	041	2,433	2,434	4	8 6 0
			2,365	2,357	4	0 6 2
2,313	4	250				
2,139	7	-	2,132	2,134	7	4 8 0
2,126	9	350	2,120	2,116	6	9 2 3
2,073	6	060	2,067	2,067	4	12 4 2
1,996	5	260				
1,972	35	002	1,9705	1,9662	57	0 1 4
			1,8782	1,8783	4	4 8 2
1,858	7	-	1,8572	1,8540	7	9 5 3
1,850	5	-				
			1,8433	1,8418	16	11 4 3
			1,8171	1,8180	2	1 7 3
			1,7633	1,7626	19	11 8 1
1,757	4	451	1,7570	1,7598	19	8 8 2
			1,7514	1,7515	19	16 4 2
1,739	4	-				
1,711	4	-				
			1,7083	1,7099	4	7 7 3
1,681	8	-	1,6788	1,6784	8	16 5 2
1,649	16	142	1,6488	1,6494	14	14 8 0
1,637	6	-				
1,604	15	242	1,6018	1,6028	6	10 4 4
			1,5508	1,5490	6	2 7 4

Des mesures de densité par pycnométrie ont abouti à la valeur $d_{exp} = 5,28$ ce qui correspond au nombre de groupements formulaires $Pb\ Nb_4O_{11}$ attendu : Z= 20. La densité théorique dans ces conditions serait $d_{cal} = 5,16$.

Par analogie avec l'étude de la stabilité de la phase du métaniobate de plomb de type bronze de tungstène, nous avons voulu vérifier les effets de la présence d'éléments étrangers sur l'existence de la phase bronze de tungstène du composé $Pb\ Nb_4O_{11}$.

Dans ce but nous avons introduit de l'oxyde de zinc dans les proportions suivantes par rapport à $Pb\ Nb_4\ O_{11}$: 1% , 2%, 3%, 4%.

Comme nous le voyons sur les diagrammes de la figure 11, une démixtion entre les phases $Pb\ Nb_4\ O_{11}$ et $Zn\ Nb_2O_6$ commence à être décelable en présence de 1% de ZnO. Dans ces conditions la structure de $Pb\ Nb_4O_{11}$ ne subit aucune déformation visible.

Nous avions vérifié que des concentrations équivalentes en ZnO avaient pour effet de faciliter la disparition de $Pb\ Nb_2O_6$ bronze de tungstène au profit d'une autre variété (chapître II.2.C). Aucun effet comparable ne peut être enregistré ici, mais évidemment si les structures de $Pb\ Nb_2O_6$ orthorhombique et de $Pb\ Nb_4O_{11}$ sont du même type bronze de tungstène, elles possèdent cependant des différences structurales importantes. Dans le premier cas 5/6 des sites pentagonaux et tétragonaux sont remplis par le plomb . Dans le second cas, la répartition des ions est plus complexe: par exemple le niobium et l'oxygène en excès peuvent trouver place dans les cavités-tunnels pentagonales et tétragonales comme différents auteurs ont pu le vérifier sur les composés isotypes $Ba\ Ta_4O_{11}$ et $Sr\ Ta_4O_{11}$ (17,18,19,20) ou sur des composés du système Nb_2O_5 - WO_3 (12, 13, 14, 21, 22.)

La présence d'ions même très polarisants et de faibles rayons tels que Nb^V, Ta^V dans des cavités de dimensions importantes, puisque Ba^{++} (1,35 Å) par exemple peut y trouver place, ne paraît pas avoir une influence négative sur la stabilité du réseau bronze de tungstène, $Pb\ Nb_4O_{11}$ ne possède en effet qu'une variété de ce type parfaitement stable jusqu'à son point de fusion à 1337°C.

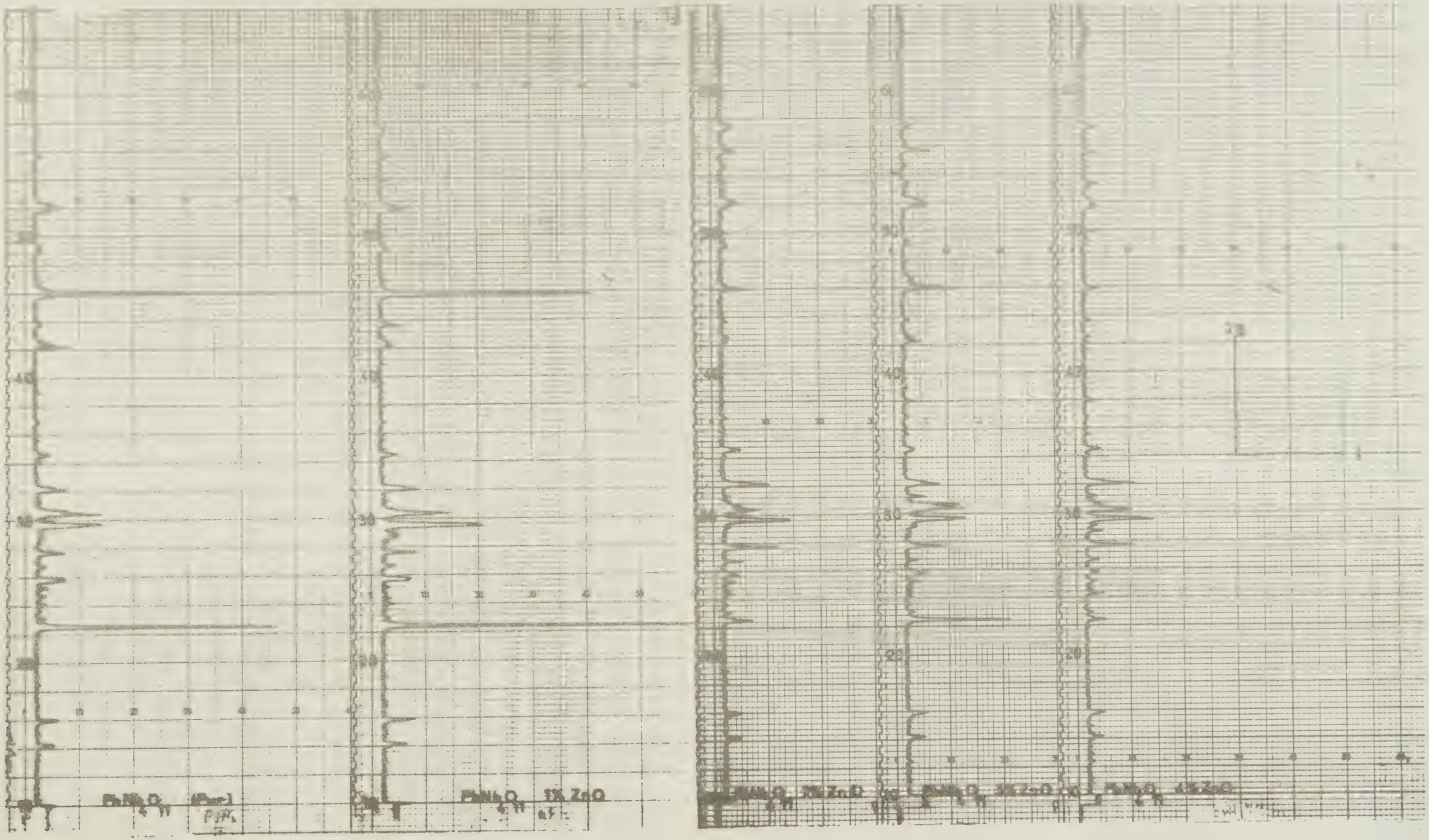


Figure 11 - Diagrammes de poudre montrant l'influence de faibles quantités de ZnO sur la structure de $PbNb_4O_{11}$

CHAPITRE III

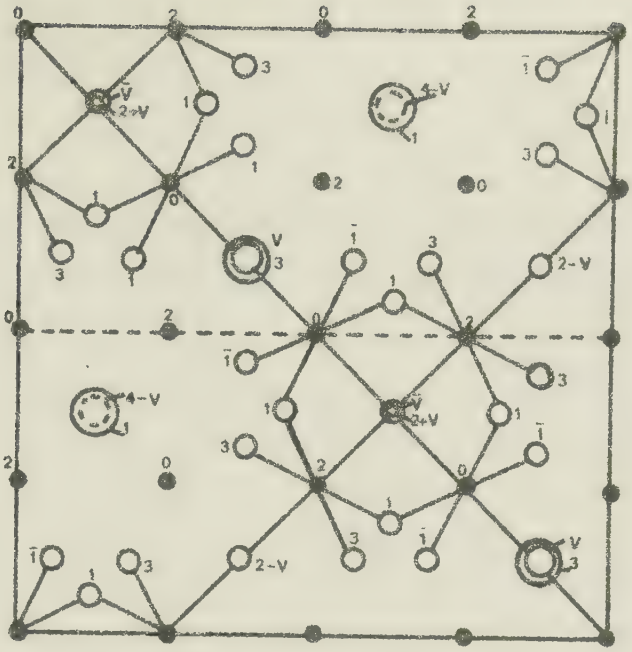
LES COMPOSES DE TYPE PYROCHLORE $x'PbO - y'Nb_2O_5$

III - 1 Généralités sur la structure type pyrochlore.

Le minéral pyrochlore $CaNaNb_2O_6F$ qui a donné son nom à un type de structure caractéristique a été étudié par BYSTRÖM en 1944 (25). Un assez grand nombre de composés qui cristallisent sous cette forme possèdent des mailles cristallographiques de symétrie cubique ($a \simeq 10,5$ Å d'arête). Mais plusieurs types de déformations par rapport à cette maille de référence peuvent exister: des déformations par changement de symétrie de la maille (rhomboédrique, quadratique, orthorhombique, monoclinique) et d'autres déformations qui impliquent l'existence de mailles multiples par rapport à la maille de base.

Dans la structure du pyrochlore, le calcium et le sodium jouent un rôle comparable de sorte que la formule généralement retenue pour les composés de ce type s'écrit $A_2B_2O_6X$. (X = O,F,OH,...); mais il faut signaler que l'existence de ce groupement formulaire n'est une condition ni nécessaire ni suffisante puisque, d'une part des composés $A_2B_2O_7$ peuvent appartenir à d'autres familles - wébérite, roméite, etc... - et que d'autre part, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, des composés tels que $Pb_5Nb_4O_{15}$, $Pb_3Nb_4O_{13}$, etc... sont assimilables au type pyrochlore sans que leur formule ne soit exactement réductible à un groupement de type $A_2B_2O_7$.

Un des composés pyrochlore le mieux étudié du point de vue structural est le pyroniobate de cadmium $Cd_2Nb_2O_7$ (25); il peut donc servir de base pour donner une description du contenu de la maille cubique pyrochlore. (Figure 12.).



● = Nb et Cd situés dans la moitié inférieure de la maille.

○ = oxygènes
◎ = oxygènes superposés
} liés aux niobiums représentés.

◌ = oxygènes de la moitié inférieure de la maille, liés à des niobiums de la moitié supérieure.

◯ = oxygènes de la moitié inférieure de la maille liés uniquement au cadmium

les cotes suivant z sont indiquées en prenant $\frac{c}{8}$ comme unité.

Figure 12 - Projection sur (001) de la moitié de la maille de $Cd_2Nb_2O_7$ d'après (25).

Cristallographiquement les atomes des 8 groupements formulaires se répartissent dans la maille cubique a = 10,372Å suivant les positions suivantes du groupe Fd3m.

Espèces atomiques	Nombre d'atomes	sites	coordonnées
A	16	(d)	1/2,1/2,1/2; 1/2,1/4,1/4; 1/4,1/2,1/4; 1/4,1/4,1/2
B	16	(c)	0, 0, 0; 0, 1/4,1/4; 1/4, 0, 1/4; 1/4,1/4, 0
X	8	(b)	3/8,3/8,3/8; 5/8,5/8,5/8;
O	48	(f)	± (u,1/8,1/8; 1/8,u,1/8; 1/8,1/8,u; 1/4 - u,1/8,1/8; 1/8,1/4 - u,1/8; 1/8,1/8,1/4 - u)

Les opérations de translation du réseau étant (0,0,0);(0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2) et (1/2,1/2,0)

Nous voyons que les oxygènes en position (f) possèdent un degré de liberté u qui devient égal à 5/16 dans le cas de l'existence d'octaèdres réguliers BO_6.

On peut considérer que la structure pyrochlore repose sur une charpente d'octaèdres BO_6 mettant leurs sommets en commun. D'importantes cavités situées entre ces octaèdres permettent l'inclusion des ions A^{++} (Cd^{++},Pb^{++},etc...) octocoordinés soit avec des oxygènes d'octaèdres BO_6 pour 6 d'entre eux soit avec des oxygènes seulement liés aux ions A^{++} pour les deux autres: Les distances A - O de ces deux derniers oxygènes seraient plus courtes que pour les six premiers.

Les conditions géométriques de l'existence de la structure idéale peuvent se traduire par les deux équations suivantes (63):

$$R_A + R_O = t_1\sqrt{1,89}\ (R_B + R_O)$$

et $$R_A + R_O = t_2\sqrt{1,33}\ (R_B + R_O)$$

Les écarts par rapport à l'unité des facteurs de tolérance t_1 et t_2 ne sont pas très sûrement connus: signalons qu'ils sont respectivement égaux à 0,91 et 1,08 pour $Pb_2Nb_2O_7$.

La structure pyrochlore est difficile à représenter sur un schéma simple; cela tient au fait qu'il ne s'agit pas d'une structure en couches comme pour les pérovskites ou les bronzes de tungstène par exemple et que la maille contient un nombre important d'ions (88 dans la maille cubique idéale)

Il peut sembler commode de comparer la distribution des ions dans le plan $[00\bar{1}]$, $[1\bar{1}0]$ avec ceux de la structure fluorine AX_2 (figure 13): nous y retrouvons en effet les projections des octaèdres BO_6, des polyèdres AO_8 et de leurs enchaînements entre eux.

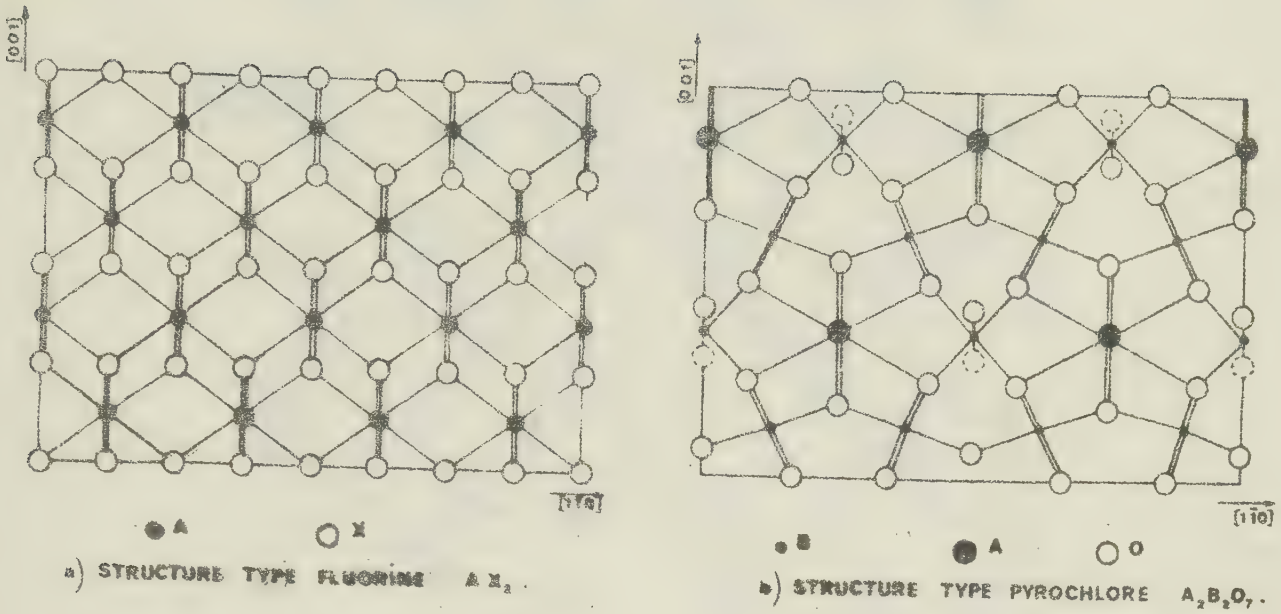


Figure 13 - Comparaison entre la structure type fluorine et la structure type pyrochlore.

Nous représentons également sur les photos 1 et 2 un modèle atomique permettant de mieux saisir la répartition spatiale des atomes constituant la maille pyrochlore.

Nous rassemblons sur le tableau II quelques renseignements concernant les structures des pyroniobates et pyrotantalates les plus connus.

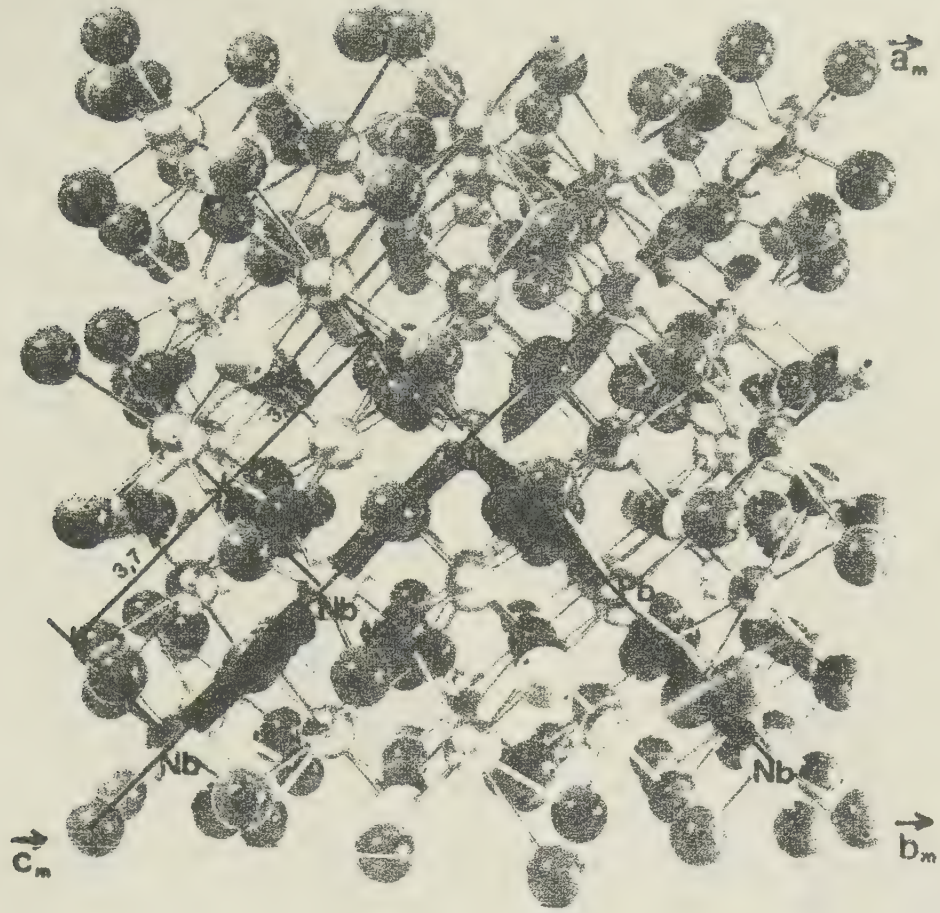


PHOTO N°1

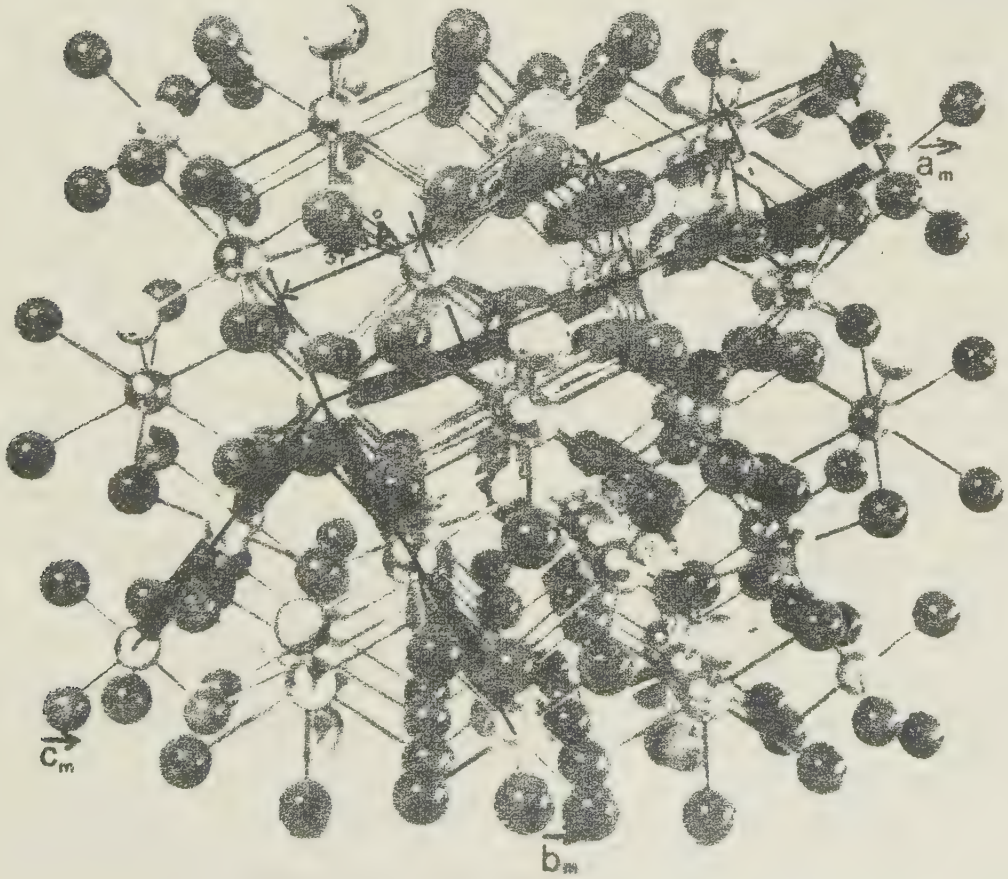


PHOTO N°2

REPRÉSENTATIONS ATOMIQUES D'UNE MAILLE CUBIQUE PYROCHLORE

TABLEAU II.

Structures de composés $A_2^{II} B_2^{V} O_7$.

	Cd^{++}	Ca^{++}	Sn^{++}	Sr^{++}	Pb^{++}
Nb^{+5}	Pyrochlore F d 3 m a = 10,35 Å (25) a = 10,372 Å (6)	$Ca_2Nb_2O_7$ Type $NaNbO_2F_2$ ni pyrochlore ni wébérite (27) monoclinique a = 13,36 Å (28) b = 5,50 Å c = 7,70 Å β = 98°25'	Pyrochlore $Sn_{2+x}\ Nb_2O_{7+x}$ (29) 10,581 < a < 10,623 (a en Å)	$Sr_2Nb_2O_7$ ni pyrochlore ni wébérite (28) comparable à $Ca_2Nb_2O_7$	Pyrochlore a = 10,675 Å (26) α = 88°50' a = 13,021 Å b = 7,483 Å (chap.III.4) c = 34,634 Å β = 125°18
Ta^{+5}	Pyrochlore a = 10,376 Å (26) a = 10,36 Å (25)	Pyrochlore a = 10,35 Å (26)	Pyrochlore a = 10,47 Å (30) $Sn_{2+x}\ Ta_2O_{7+x}$ 10,550 < a < 10,588 (a en Å) (29)	Pyrochlore a = 10,63 Å (31) c = 10,91 Å	Pyrochlore a = 10,700 Å (26) α = 88°25'

CHAPITRE III - 2 - Le composé $3PbO - Nb_2O_5$.

Signalé par ROTH en 1959 (8) le composé $Pb_3Nb_2O_8$ a été classé dans la famille des structures de type pyrochlore. Cet auteur a envisagé l'hypothèse d'une déformation de la maille de type quadratique par rapport à la maille cubique pyrochlore idéale: c'est ainsi qu'il a tenté d'indicer le diagramme de poudre dans la maille de paramètres a = 10,658 Å et c = 10,824 Å en tenant compte de lois d'extinction systématiques caractéristiques d'une maille à faces-centrées.

Le désaccord entre certaines distances interréticulaires observées et calculées et surtout le fait que les indices de certaines réflexions parmi les plus intenses ne sont pas compatibles avec la loi d'extinction systématique adoptée (Tableau III) nous amènent à penser que la maille cristallographique réelle de $Pb_3Nb_2O_8$ est différente de celle retenue par ROTH (8).

Nous avons tenté d'obtenir des cristaux de $Pb_3Nb_2O_8$ par différentes méthodes, mais la fusion non congruente de ce composé à 985°C a été un obstacle majeur à cette réalisation.

Nous pouvons résumer nos essais de cristallisation par les trois expériences suivantes:

1° $3PbO + Nb_2O_5 \xrightarrow[\approx 985°C]{5 \text{ heures}} Pb_3Nb_2O_8$ (non fondu et non cristallisé)

2° $3(Pb_3Nb_2O_8) \xrightarrow[\text{pastilles comprimées}]{8 \text{ jours à } \approx 1000°C} Pb_3Nb_2O_8 + Pb_5Nb_4O_{15}$ (+PbO)
sous 1400 kg/cm^2 (frittage insuffisant)

3° $2(Pb_3Nb_2O_8) \xrightarrow[5 \text{ heures}]{1300°C} Pb_5Nb_4O_{15} + (PbO)$

de sorte que nous n'avons pu obtenir de monocristaux de $Pb_3Nb_2O_8$ suffisament bien formés pour en faire des diagrammes de diffraction dont l'interprétation

aurait levé l'ambiguïté sur la définition de la maille réelle.

L'enregistrement du diagramme de poudre nous permet toutefois de le comparer avec celui publié par ROTH (Tableau III) et nous pouvons remarquer que l'accord est loin d'être satisfaisant pour de nombreuses réflexions.

Compte tenu de nos valeurs des distances interréticulaires observées et des paramètres de maille proposés par ROTH nous avons essayé d'améliorer l'accord entre nos résultats expérimentaux et cette hypothèse par un affinement avec le programme LIPAR (II). Les résultats des valeurs des paramètres ne sont pas corrects puisque l'erreur standard globale (pour nos 19 réflexions) converge vers la valeur de 2,13 alors que le résultat ne devient acceptable que si cette valeur est inférieure à l'unité (II).

Dans ces conditions nous ne pouvons donner que la liste des distances interréticulaires expérimentales et de l'intensité des réflexions, mais nous ne proposons pas d'indiçage.

Nous pouvons quand même retenir le fait que $Pb_3Nb_2O_8$ est certainement de type pyrochlore et que la maille quadratique donnée par ROTH n'est qu'une pseudo-maille proche de la maille pyrochlore cubique idéale d'environ 10,6 Å d'arête: d'autres types de déformations impliquant une maille de plus basse symétrie (orthorhombique ou monoclinique,...) seraient à envisager pour interpréter correctement le diagramme de poudre.

TABLEAU III.

Diagramme de poudre du composé $3PbO.Nb_2O_5$.

Robert S. ROTH (8).			Notre diagramme.	
d_{hkl}	I/I_o	hkl	d_{hkl}	I/Io
6,78	7		6,80	2
6,18	16	111	6,17	6
5,886	3			
5,611	5			
3,519	7	103	3,25	2
3,218	12	311	3,20	8
3,093	100	222	3,08	100
			3,06	39
2,943	14	320	2,943	2
			2,741	1
2,706	69	004	2,704	22
			2,680	13
2,662	100	400	2,661	45
2,461	13	313	2,463	3
2,444	8	331	2,440	2
2,404	4			
			2,346	1
2,354	5	214	2,336	1
2,077	4	115	2,078	1
2,051	8	511	2,049	1
			1,9262	5
1,8989	100	404	1,8974	42
1,8834	54	440	1,8797	14
			1,8645	5
			1,6504	2
1,6268	58	226	1,6268	18
1,6091	100	622	1,6070	33
			1,5927	3
1,5461	41	444	1,5451	10

CHAPITRE III - 3 - Le composé $5PbO.2Nb_2O_5$.

Nous avons déjà vu chapitre (I - 2) que l'existence de ce composé défini a été mise en évidence pour la première fois par ROTH (8) en 1959, lors de l'étude du diagramme d'équilibre dans le système $PbO-Nb_2O_5$; le point de fusion congruent du composé se situerait vers 1220°C.

Ce même auteur avait tenté d'indexer le diagramme de poudre par analogie avec celui du composé $2PbO.Nb_2O_5$ sur la base d'une maille pyrochlore distordue de symétrie rhomboédrique. a_r = 10,709 Å et α_r = 88°44'. Il faut remarquer que le tableau du diagramme de poudre n'était pas donné et n'a d'ailleurs pas été publié depuis.

Nous avons donc repris en totalité la caractérisation de la maille en nous basant sur une étude de diffraction avec monocristaux.

Nos essais de cristallisation à partir de la composition stoechiométrique $5PbO.2Nb_2O_5$ par chauffage au-dessus du point de fusion vers 1250°C suivi d'un refroidissement contrôlé n'a permis l'obtention que de monocristaux assez mal formés, possédant tous un macle visible au microscope polarisant.

Nous avons préféré utiliser une méthode de cristallisation basée sur la non congruence de la fusion du composé défini $3PbO.Nb_2O_5$. Nous avons vu en effet, (figure 1) que lors de sa fusion (à 985°C) $3PbO.Nb_2O_5$ se décomposait suivant la réaction:

$$2(3PbO.Nb_2O_5) \longrightarrow 5PbO.2Nb_2O_5 + PbO$$

Les monocristaux obtenus sont de couleur jaune-orange et se trouvent sous forme de polyèdres convexes irréguliers.

L'enregistrement de clichés de cristal tournant, par rotation autour de l'axe $\vec{b}$, et de Weissenberg pour les strates h0l, h1l, h2l et h3l, nous ont permis de déterminer les paramètres de la maille qui est monoclinique:

$a = 12,948 \pm 0,009$ Å $b = 7,419 \pm 0,005$ Å $c = 33,615 \pm 0,014$ Å

$\beta = 108°66 \pm 0,04$

Un affinement de ces paramètres suivant la méthode des moindres carrés et basé sur les valeurs des distances interréticulaires expérimentales a montré que l'erreur standard globale était de 0,75 Å et l'écart moyen de 0,002 Å.

Néanmoins nous signalerons une autre maille dérivée de celle-ci, dans le but de pouvoir effectuer un certain nombre de comparaisons structurales entre ce composé $5PbO_2Nb_2O_5$ et d'autres composés isotypes comme nous le verrons plus en détail chapitre VI - 1.

Pour cela, les axes $\vec{b}$ et $\vec{c}$ restent identiques à ceux choisis précédemment, mais l'axe $\vec{a}$ est orienté de telle manière que $(\vec{a}^*, \vec{c}^*) = \beta^* = 53°34$ (figure 14).

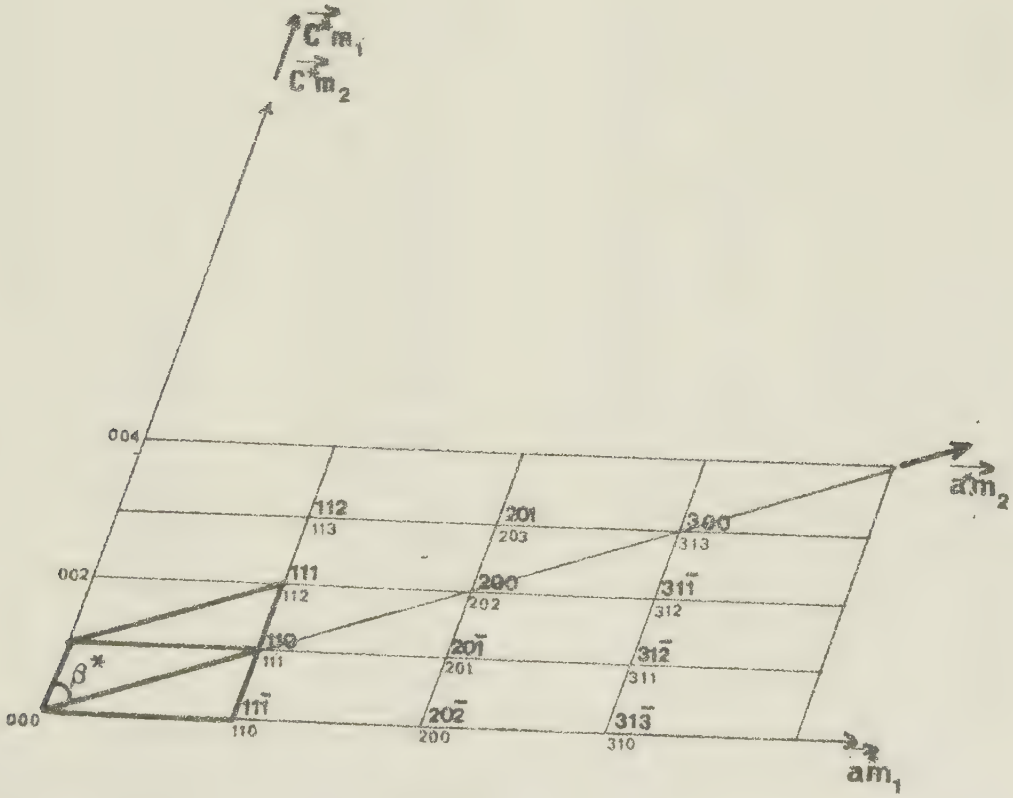


Figure 14 - Passage de la maille réelle monoclinique (M_1) à une maille monoclinique (M_2) dans le réseau réciproque de $Pb_5Nb_4O_{15}$.

TABLEAU IV - Diagramme de poudre du composé $Pb_5Nb_4O_{15}$.

I/Io	d_{hkl} (observés)	d_{hkl} (calculés)	h k l (1)	h' k' l' (2)
2	7,99	7,96	0 0 4	0 0 4
< 1	6,39	6,41	$\bar{2}$ 0 1	$\bar{2}$ 0 3
1	6,35	6,34	$\bar{1}$ 1 0	$\bar{1}$ 1 1
< 1	5,88	5,89	$\bar{1}$ 1 3	$\bar{1}$ 1 4
1	5,56	5,58	1 1 2	1 1 1
2	5,34	5,35	$\bar{2}$ 0 5	$\bar{2}$ 0 7
<1	4,44	4,45	$\bar{1}$ 1 6	$\bar{1}$ 1 7
1	4,00	4,02	$\bar{1}$ 1 7	$\bar{1}$ 1 8
3	3,71	3,70	0 2 0	0 2 0
41	3,20	3,20	0 2 5	0 2 5
100	3,18	3,19	$\bar{4}$ 0 5	$\bar{4}$ 0 9
12	3,06	3,06	4 0 0	$\bar{4}$ 0 4
3	2,945	2,947	$\bar{2}$ 2 6	$\bar{2}$ 2 8
3	2,784	2,781	$\bar{2}$ 0 12	$\bar{2}$ 0 14
3	2,685	2,678	$\bar{4}$ 0 10	$\bar{4}$ 0 14
4	2,680	2,674	1 1 10	1 1 9
1	2,330	2,331	1 3 3	1 3 2
5	2,226	2,225	$\bar{2}$ 2 12	$\bar{2}$ 2 14
<1	2,023	2,022	$\bar{5}$ 1 13	$\bar{5}$ 1 18
<1	2,012	2,012	3 3 3	3 3 0
<1	1,9301	1,9286	5 1 6	5 1 1
4	1,9224	1,9232	4 0 10	4 0 6
1	1,8659	1,8665	$\bar{2}$ 0 18	$\bar{2}$ 0 20
<1	1,7142	1,7139	$\bar{1}$ 3 14	$\bar{1}$ 3 15
<1	1,6433	1,6436	2 2 15	2 2 13
5	1,6111	1,6125	$\bar{5}$ 1 19	$\bar{5}$ 1 24
4	1,6034	1,6017	$\bar{5}$ 3 13	$\bar{5}$ 3 18
9	1,5922	1,5925	0 0 20	0 0 20
4	1,5317	1,5315	4 0 15	4 0 11

(1) h k l sont définis dans la maille:

a_{m1} = 12,948 Å b_{m1} = 7,418 Å c_{m1} = 33,514 Å β_{m1} = 108°66

(2) h'k'l' sont définis dans la maille:

a_{m2} = 12,948 Å b_{m2} = 7,418 Å c_{m2} = 39 699 Å β_{m2} = 126°66

Dans ces conditions la maille retenue, qui reste évidemment monoclinique, possède les paramètres suivants:

$a_{m2} = 12,948 \pm 0,009$ Å
$b_{m2} = 7,419 \pm 0,005$ Å
$c_{m2} = 39,700 \pm 0,017$ Å
$\beta_{m2} = 126°66 \pm 0°03$

Leur affinement par le programme LIPAR aboutit aux mêmes erreurs standard globales et à un même écart moyen. L'indiçage du diagramme de poudre est équivalent à celui trouvé dans la première maille choisie, au changement d'indice ($1' = 1 - h$) près (figure 14). Ces résultats sont consignés dans le Tableau IV.

Ces clichés permettent également d'étudier la symétrie spatiale du composé à partir des lois d'extinction systématiques suivantes.

h k l $h + k \neq 2n$
h 0 l $(h \neq 2n)$
h k 0 $(h + k \neq 2n)$
0 k l $(k \neq 2n)$
0 0 l pas d'extinction
0 k 0 $(k \neq 2n)$
h 0 0 $(h \neq 2n)$

Ces lois d'extinction sont caractéristiques des 3 groupes spatiaux:

C_2 (C_2^3)
C_m (C_5^3)
et $C_{2/m}$ (C_{2h}^3)

La maille est à faces C centrées mais nous ne savons pas à priori si la structure est centrosymétrique ou non.

Chacun des trois groupes spatiaux possibles, ne permettent que la présence dans la maille d'un nombre pair d'atomes de chaque espèce; en effet les multiplicités permises dans les cas retenus sont égales à: 2, 4, 8 (Tables Internationales (49)). Le nombre de groupements formulaires $Pb_5Nb_4O_{15}$ existant dans la maille ne peut être que pair.

Des mesures de densité par pycnométrie dans l'eau et dans l'iodure de méthylène ont donné pour valeur moyenne : $d_{expérimental} = 7,12$

Ce qui correspond à un nombre de groupements formulaires: $Pb_5Nb_4O_{15}$

$$Z = \frac{d_{exp.}\ N.V}{M}$$

$$Z = \frac{7,12 \times 6,023 \times 10^{23} \times 3060 \times 10^{-24}}{1647,568} = 7,96 \quad \text{soit} \quad Z = 8$$

(ou encore 16 groupements $Pb_{2,5}Nb_2O_{7,5}$).

Dans ce cas la densité théorique serait de 7,15.

Sur la strate équatoriale de Weissenberg nous pouvons remarquer que d'une part, les réflexions de la rangée $\vec{c}^*$ sont nettement plus intenses lorsque $l = 10n$ et que d'autre part celles de la rangée $\vec{a}^*$ sont également plus intenses lorsque $h = 4n$, cet aspect du diagramme correspondrait à l'existence de périodicités réticulaires caractéristiques :
($a/4 \simeq 3,25$ Å et $c/10 \simeq 3,97$ Å)

Nous verrons chapitre VI - 1 dans quelle mesure il est possible d'interpréter l'existence de la maille réelle du composé par déformation d'une maille pyrochlore idéale cubique dont l'arête a_c est égale à environ 10,5 Å.

CHAPITRE III - 4 - Le composé $2PbO.Nb_2O_5$.

Depuis que COOK et JAFFE (34) ont signalé l'existence de ce composé en 1952, quelques auteurs ont tenté d'en préciser certaines caractéristiques structurales. L'intérêt relatif suscité par le pyroniobate de plomb de 1953 à 1959 peut s'expliquer par la recherche de propriétés physiques intéressantes dans des composés isotypes du pyroniobate de cadmium $Cd_2Nb_2O_7$ lui-même ferroélectrique. Ces deux composés ont été rattachés au type pyrochlore $A_2B_2O_7$.

HULM (32), SHIRANE et PEPINSKY (33), JONA, SHIRANE et PEPINSKY (26), COOK et JAFFE (34) enfin ROTH (8) ont publié des résultats concernant les mailles de $Pb_2Nb_2O_7$ que nous rassemblons dans le tableau suivant:

HULM (32) COOK et JAFFE (34)	COOK et JAFFE (34)	JONA, SHIRANE et PEPINSKY (26)	ROTH (8)
pyrochlore orthorhombique	rhomboédrique a = 5,285 Å (X 2) α = 89°15'	rhomboédrique a = 10,674 Å α = 88°50'	rhomboédrique a = 10,676 Å α = 88°44'

Notons que ROTH a proposé un indiçage du diagramme de poudre (Tableau V) basé sur la maille rhomboédrique ci-dessus définie; mais un certain nombre de réflexions importantes non indicées montre bien que ce choix de maille n'est pas satisfaisant. En outre, la loi d'extinction systématique qui n'est pas vérifiée expérimentalement renforce le doute sur l'hypothèse de la distorsion rhomboédrique avancée par les différents auteurs.

Nous avons donc repris les investigations structurales de $Pb_2Nb_2O_7$

en utilisant la diffraction des R.X. sur monocristaux.

Ceux-ci sont préparés par réaction des oxydes de plomb et de niobium à température de 1300°C, c'est-à-dire au-dessus du point de fusion congruent qui se situe à 1233°C (ROTH).

$$2PbO + Nb_2O_5 \longrightarrow Pb_2Nb_2O_7$$

Quoique les cristaux soient le plus fréquemment maclés dans ces conditions, nous avons pu prélever un monocristal de $Pb_2Nb_2O_7$ susceptible d'être exploité pour l'enregistrement de diagramme de cristal tournant et de Weissenberg par la méthode du faisceau équi-incliné.

L'axe de rotation du cristal a été identifié comme étant 010 . Une maille de symétrie monoclinique peut être retenue pour $Pb_2Nb_2O_7$, de manière à établir l'analogie de son réseau avec celui du composé isotype $Pb_5Nb_4O_{15}$. Le paramètre b est déterminé sur diagramme de cristal tournant puisque la rotation du monocristal (qui est un axe d'ordre deux) s'opère autour de [010] .

Le diagramme de Weissenberg h0l met tout d'abord en évidence un axe c^* sur lequel se dégage l'existence d'une périodicité structurale $c/9 \simeq 3{,}85$ Å, quant aux intensités des réflexions situées sur (a^*) elles révèlent également une périodicité caractéristique $a/4 \simeq 3{,}25$ Å.

L'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés, à partir des distances interréticulaires observées sur les diffractogrammes de poudre donne finalement les valeurs suivantes:

$a = 13{,}021 \pm 0{,}012$ Å
$b = 7{,}483 \pm 0{,}006$ Å
$c = 34{,}634 \pm 0{,}018$ Å
$\beta = 125°18 \pm 0°04$

L'écart moyen entre les distances interréticulaires calculées et observées

TABLEAU V.

Diagramme de poudre du composé $2PbO_Nb_2O_5$.

diagramme d'après ROTH (8)				au laboratoire.			
d_{hkl}	I/I_o	Rhom. h k l	Hexagonal h k l	d_{hkl} obs.	d_{hkl} cal.	I/I_o	monoclinique h k l
7,10	3			7,08	7,07	4	0 0 4
6,29	7	1 1 1	0 0 3	6,42	6,44	1	$\bar{1}$ 1 1
				6,31	6,32	2	$\bar{2}$ 0 2
				5,64	5,64	2	$\bar{1}$ 1 4
				4,03	4,04	2	0 0 7
				3,70	3,70	1	0 2 1
3,543	4	3 0 1 2 2 1	3 0 3	3,53	3,53	9	0 0 8
3,393	3	1 3 0	1 2 4	3,17	3,18	22	$\bar{4}$ 0 8
				3,16	3,16	19	$\bar{4}$ 0 4
3,142	65	2 2 2	0 0 6	3,14	3,14	100	0 0 9
3,056	100	2 2 $\bar{2}$	4 0 2	3,05	3,05	59	$\bar{3}$ 1 10
				2,828	2,825	3	3 1 2
2,667	100	0 4 0	0 4 4	2,663	2,663	13	2 2 3
2,438	3	3 1 1 1 3 $\bar{1}$	4 0 5 4 2 1	2,427	2,430	1	$\bar{1}$ 3 3
2,410	7	2 4 0	2 2 6	2,404	2,405	1	$\bar{2}$ 0 14
2,390	5	0 4 2	2 4 2				
				2,306	2,307	1	$\bar{1}$ 1 13
				2,176	2,177	1	0 0 13
2,015	8	3 4 2	1 1 9	2,011	2,008	2	2 2 8
				1,9161	1,9146	3	$\bar{2}$ 2 15
1,9064	39	4 4 0	4 0 8	1,9040	1,9011	12	$\bar{4}$ 2 16
1,8664	45	0 4 $\bar{4}$	4 4 0	1,8644	1,8654	12	$\bar{4}$ 2 16
				1,6652	1,6651	1	0 0 17
				1,6411	1,6384	1	$\bar{4}$ 2 19
1,6305	27	2 6 2	0 4 10	1,6298	1,6307	4	$\bar{3}$ 3 16
1,6053	33	2 6 $\bar{2}$	4 4 6	1,6043	1,6074	9	2 0 14
1,5935	18	$\bar{2}$ 6 $\bar{2}$	0 8 2	1,5921	1,5908	10	$\bar{1}$ 3 12
1,5744	7	4 4 4	0 0 12	1,5733	1,5726	7	0 0 18
				1,5665	1,5667	4	1 1 16
1,5297	19	4 4 $\bar{4}$	8 0 4	1,5284	1,5288	4	$\bar{1}$ 3 16

est de 0,00087 et l'erreur standard globale pour les 29 réflexions du spectre de poudre est de 0,82. (tableau V).

Rappelons ici que cette maille repose sur un réseau comparable à celui du composé $Pb_5Nb_4O_{15}$ (figure 14)

Nous étudierons chapitre VI - 1 les relations structurales pouvant exister entre $Pb_2Nb_2O_7$ et les autres composés isotypes que nous avons étudiés dans notre travail.

Les lois d'extinction des réflexions diffractées identiques à celles trouvées pour le composé $5PbO_2Nb_2O_5$ sont caractéristiques des trois groupes monocliniques à faces C centrées: C_2, C_m et $C_{2/m}$.

Des mesures de densité par pycnométrie ont abouti à la valeur moyenne $d_{exp} = 6,98$ ce qui correspond à un nombre de groupements formulaires $Pb_2Nb_2O_7$ $Z = \frac{d.\ N.\ V}{M}$

$$Z = \frac{6,98 \times 6,023 \times 10^{+23} \times 2756,98 \times 10^{-24}}{712,192} \simeq 16$$

III - 5 - Le composé $3PbO.2Nb_2O_5$.

Ce composé identifié pour la première fois par COOK et JAFFE (33), fut décrit par ROTH (8) avec la publication du diagramme de phase du système $PbO-Nb_2O_5$. La fusion non congruente se situe à 1233°C.

Il a été montré (35) que ce composé se formait à température relativement basse (de 550°C à 1000°C), avant le métaniobate de plomb ($PbO-Nb_2O_5$) dans un mélange 1 - 1 des oxydes réactifs.

La facilité de la formation de ce composé en phase solide a également été confirmée par TSIVILEV et COLL (36) ces derniers auteurs ont décrit le mécanisme et la cinétique de la formation du composé 1 - 1 par diffusion des ions Pb^{+2} dans le composé $3PbO-2Nb_2O_5$. L'énergie d'activation nécessaire à la formation du composé $3PbO-2Nb_2O_5$ serait alors effectivement assez faible, de l'ordre de 25 kcal/mole.

Son diagramme de poudre (tableau VI) indicé sans difficulté correspond à une maille cubique de paramètre a = 10.560 Å. La loi systématique des réflexions h k l tous pairs ou tous impairs est caractéristique d'un groupe spatial cubique à faces centrées (F). Il appartiendrait au type de structure pyrochlore certainement lacunaire si on compare les formules du composé $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ et du type pyrochlore idéal stoechiométrique $A_2B_2O_7$.

La cristallisation de ce composé se heurte à une difficulté majeure due à la non congruence de sa fusion. En effet, la phase liquide correspondant à la composition $3PbO-2Nb_2O_5$ laisse déposer par refroidissement $PbNb_2O_6$ et PbO solides. Des essais de frittage au-dessous du point de fusion n'ont donné que des échantillons polycristallins de $3PbO-2Nb_2O_5$ inexploitables pour pouvoir enregistrer des diagrammes de cristal tournant ou de Weissenberg. Le groupe de symétrie de la maille qui contient 8 groupements formulaires $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$, n'a donc pas pu être déterminé.

TABLEAU VI

Diagramme de poudre du composé $Pb_3Nb_4O_{13}$

h k l	d_{hkl}	I/Io
1 1 1	6,09	1
2 2 0	3,74	2
3 1 1	3,18	18
2 2 2	3,05	100
4 0 0	2,64	30
3 3 1	2,422	2
4 2 2	2,155	1
5 1 1 / 3 3 3	2,031	1
4 4 0	1,866	25
5 3 1	1,784	1
6 2 0	1,670	8
5 3 3	1,610	14
6 2 2	1,592	12
4 4 4	1,524	5
8 0 0	1,320	3
6 6 2	1,211	6
8 4 0	1,180	4

cubique a = 10,560 Å .

La densité théorique est alors de $d_{th} = 6,77$ pour Z = 4 groupements formulaires $Pb_3Nb_4O_{13}$ et la densité expérimentale mesurée par pycnométrie est de $d_{exp.} = 6,82$. Il est intéressant de noter que l'apparition de métaniobate de plomb orthorhombique à partir du composé $3PbO,2Nb_2O_5$ chauffé à 1340° pendant 5 heures est comparable à ce que nous avions obtenu (chapitre II - 2) lors de l'introduction de cations divalents étrangers (tels que $M^{++} = Cd^{++}, Ca^{++}, Sn^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}$).

Nous avions en effet:

$PbO + Nb_2O_5 + MO$ (2 à 5%) $\longrightarrow PbNb_2O_6$ (orthorhombique).

Tandis qu'avec les ions $M'^{++} = Mg^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Zn^{++}, Fe^{++}, Cu^{++}$, nous obtenions:

$PbO + Nb_2O_5 + M'O$ (2 à 5%) $\longrightarrow PbNb_2O_6$ rhomboédrique.

Ici, dans le cas du refroidissement du mélange $3PbO,2Nb_2O_5$ fondu nous observons les réactions:

$PbO + Nb_2O_5$ (+ x % PbO - en poids) $\longrightarrow PbNb_2O_6$ orthorhombique.

De sorte que le rôle de PbO en excès par rapport à la stoechiométrie 1 - 1 peut être assimilé à celui des ions M et non des ions M'; ce résultat pouvait être attendu si l'on considère la taille de Pb^{+2} (r = 1.21 Å) qui est comparable à celle des ions M.

CHAPITRE IV

ETUDE DES NIOBATES DIVALENTS

IV - 1 Généralités sur les structures des métaniobates divalents

Les métaniobates de formule $A^{II} Nb_2 O_6$ adoptent un nombre limité de types de structures; dans l'état actuel de nos connaissances nous pouvons rattacher ces structures à l'un des quatre types suivants : colombite, rutile, bronze de tungstène et un type de structure avec arrangement de blocs d'octaèdres $Nb O_6$ (type 1x2) (figure 15).

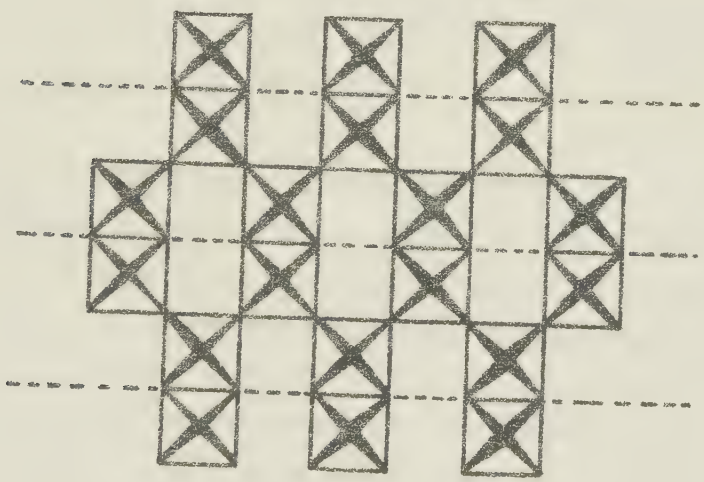


Figure 15 - Type de structure par bloc d'octaèdres 1x 2 .

Nous avons rassemblé dans le tableau VII les caractéristiques structurales de ces composés.

Les métaniobates de métaux de faible taille ($0,65 \leqslant r(\text{ionique}) \leqslant 0,74$ Å) c'est à dire : $Mg\ Nb_2\ O_6$, $Ni\ Nb_2\ O_6$ et $Co\ Nb_2\ O_6$, sont dimorphes et existent sous les variétés colombite et rutile.

Ce dimorphisme disparaît lorsque la taille des ions divalents devient un peu plus élevée ($0,74 < r < 1$ Å), c'est ainsi que $Zn\ Nb_2\ O_6$, $Fe\ Nb_2\ O_6$, $Mn\ Nb_2\ O_6$, $Cu\ Nb_2\ O_6$, $Cd\ Nb_2\ O_6$ et $Ca\ Nb_2\ O_6$ ne sont connus que sous la seule forme colombite.

Pour une taille supérieure de A^{+2} ($1 < r \leqslant 1,21$ Å) la structure bronze de tungstène existe corrélativement avec une autre variété où les enchaînements des octaèdres se font par blocs 1 x 2 . Nous retrouvons ce cas avec $Sr\ Nb_2\ O_6$ et $Pb\ Nb_2\ O_6$.

Enfin si la taille de A^{+2} est encore plus importante, comme pour $Ba\ Nb_2\ O_6$ (Ba^{++} = 1,35 Å) la variété de type bronze de tungstène n'existe plus.

Nous remarquons que les connaissances structurales du métaniobate d'étain sont actuellement insuffisantes pour que l'on puisse le classer d'une manière sûre dans le tableau VII

Dans nos expériences précédentes (chapître II) nous avons étudié l'influence d'ions étrangers sur la stabilité des niobates de plomb.

Or il se trouve que des incertitudes plus ou moins importantes subsistent sur la caractérisation cristallographique de certains des niobates suceptibles de se former dans ces conditions. Il en est ainsi du métaniobate de zinc et surtout du métaniobate d'étain (stanneux).

Nous avons donc jugé utile de reprendre certains travaux concernant la préparation à l'état solide et la définition structurale de ces deux composés.

TABLEAU VII.

Caracteristiques structurales des composés métaniobates bivalents.

C = Colombite R = Rutile B.T = Bronze de Tungstène B(1x2)=blocs d'octaèdres 1x2

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Type de struct.	références.
[illegible] Nb_2O_6	5,017	14,18	5,665	C	(26),(37),(38)
	4,739		3,06	R	(39),(40)
$NiNb_2O_6$	5,013	14,10	5,661	C	(38),(39),(40)
	4,727		3,049	R	(39),(40),(41)
	4,717		3,038	R	(42),(40)
$CoNb_2O_6$	5,036	14,12	5,701	C	(37),(39),(40)
	4,74[illegible]		3,049	R	(38),(42),(43)
$ZnNb_2O_6$	5,0368	14,283	5,727	C	chap. IV-2.
	5,036	14,18	5,715	C	(37),(44),(39),(40)
	14,27		7,34		(45)
[illegible]	4,992	13,96	5,616	C	(37)(40),(46)
	3x 4,738	5,78	5,046	C	(47)
[illegible]	5,081	14,39	5,766	C	(39),(40)
[illegible]	5,11	14,40	5,59	C	(39),(48)
[illegible]	5,15	14,8	5,85	C	(39),(26)
$CaNb_2O_6$	5,764	15,09	5,232	C	(1)
	14,925	5,752	5,204	C	(50)
$SrNb_2O_6$	17,72		7,76	B.T.	(3)
	12,53		3,89		(3)
	11,021	7,733	5,004	B(1x2)	(2)
	11,00	7,71	5,58	B(1x2)	(3)
	γ = 90°4'				
$PbNb_2O_6$	17,63	17,93	7,738	B.T	(52),(53)
	12,46		3,907	B.T	(54)
	12,56		3,925	B.T	(52)
	10,501		11,555	B(1x2)	(51),(10)
$BaNb_2O_6$	12,194	10,263	7,856	B(1x2)	(4),(55)
	12,14	10,20	7,88	B(1x2)	(3)
	12,07		3,95	B(1x2)	(55),(5)
	12,060	10,461	7,892	B(1x2)	(7)

IV - 2 les niobates de zinc

Quelques travaux antérieurs ont étudié le système $ZnO-Nb_2O_5$. BRANDT (37) en 1943 a préparé le métaniobate de Zn, ($ZnNb_2O_6$) à partir de ZnO et de Nb_2O_5 par chauffage pendant 3 jours à 1200°C. Le composé obtenu a été décrit comme appartenant au type colombite.En 1961, POLLARD (44) a publié le diagramme d'équilibre binaire $ZnO-Nb_2O_5$, (figure 16) il met en évidence les composés $ZnO-Nb_2O_5$ et $3ZnO-Nb_2O_5$ et donne les diagrammes de poudre indicés.

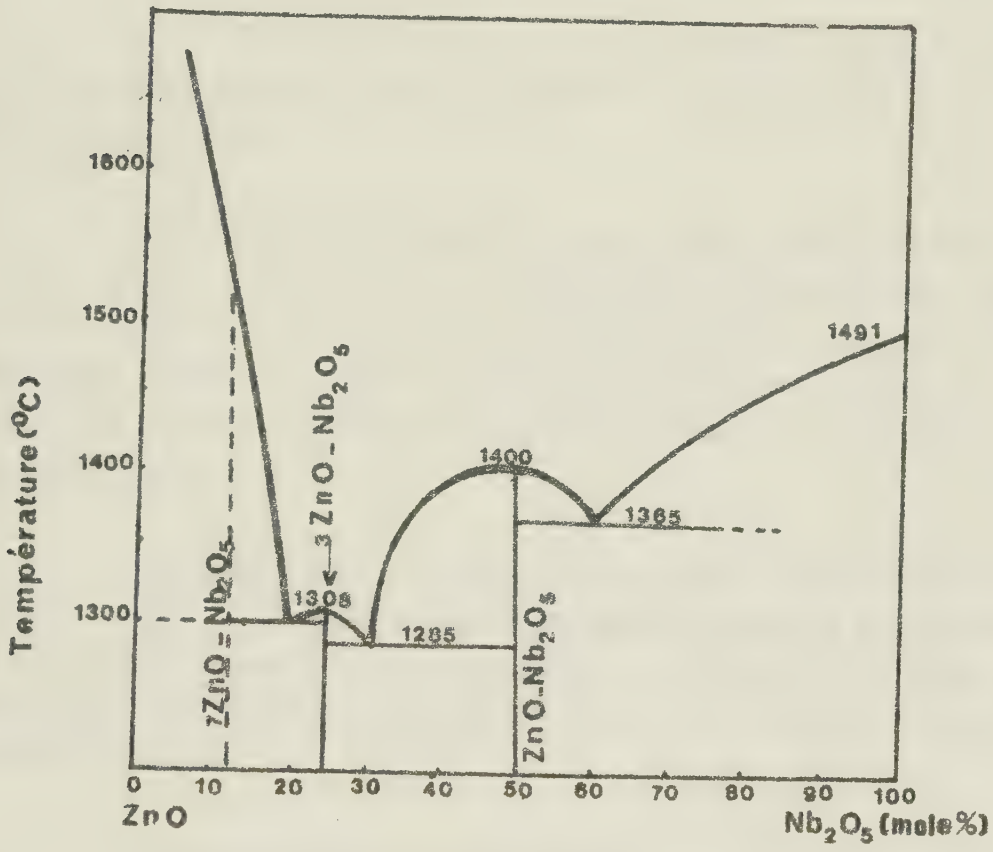


Figure 16 - Diagramme d'équilibre du système $ZnO-Nb_2O_5$.
d'après (**44**)

G. BAYER (40) et H. KASPER (39) respectivement en 1962 et 1967 ont publié des études d'ensemble des composés de type colombite en reprenant entre autre les résultats précédemment cités pour $ZnNb_2O_6$. Enfin en 1963, R.W. HARRISON et E.J. DELGROSSO (45) ont mis en évidence les 3 composés définis suivants:

$ZnO-Nb_2O_5$ (type - colombite); $3ZnO-Nb_2O_5$ et $7ZnO-Nb_2O_5$ (type spinelle).

Pour ces derniers auteurs le diagramme de poudre du composé $ZnNb_2O_6$ serait indexé avec plus de précision dans une maille quadratique (a = 14,27Å et c = 7,34Å) et non plus orthorhombique comme le suggérait BRANDT (37).

Pour éclaircir ce problème nous avons donc repris l'étude de la formation de ce composé et de la caractérisation structurale de sa maille cristallographique.

La formation de $ZnNb_2O_6$ par voie sèche à partir de ZnO et de Nb_2O_5 est déjà appréciable lorsque les oxydes de départ sont portés à 500°C pendant 6 heures; néanmoins la réaction ne devient pratiquement totale qu'avec un traitement thermique à 1450°C pendant 5 heures (voir tableau XII- chapitre V), comme nous avons pu le vérifier par enregistrement de diagramme de diffraction Debye-Scherrer .

Notons que dans nos essais systématiques de traitement thermique (de 600 à 1450°C) nous n'avons à aucun moment pu mettre en évidence une variété de métaniobate de zinc quadratique, ce qui aurait expliqué les désaccords entre les résultats de HARRISON (45) et des autres auteurs BRANDT (37) BAYER (40).

Le composé obtenu de couleur rosé ne laisse pas apparaître de monocristaux exploitables pour des essais de diffraction de rayons X.

Le diagramme de poudre que nous avons obtenu dans ces conditions (tableau VIII) est caractérisé par des distances interréticulaires plus proches de celles données par POLLARD que par HARRISON et coll.

TABLEAU VIII

Comparatif des diagrammes de poudre du composé $ZnNb_2O_6$.

D'après A.J.POLLARD (44)		D'après R.W.HARRISON et coll. (45)						Nos résultats.					
d_{hkl}	I/Io	d_{hkl}^{obs}	d_{hkl}^{cal}	I/Io	h	k	l	d_{hkl}^{obs}	d_{hkl}^{cal}*	I/Io	h	k	l *
								7,02	7,09	10	0	2	0
		3,6686	3,669	38	0	0	2						
3,61	40							3,63	3,65 3,64	65	1 0	1 3	1 1
		3,5673	3,566	6	4	0	0						
3,53	5							3,53	3,54	29	0	4	0
		2,9683	2,968	100	2	2	2						
2,93	100							2,944	2,951	100	1	3	1
		2,8750	2,854	23	5	0	0						
2,840	10							2,852	2,864	29	0	0	2
		2,5252	2,523	32	4	4	0						
								2,509	2,513	7	2	0	0
		2,4953	2,493	35	5	2	1						
2,47	5							2,481	2,475	11	2	1	0
		2,3719	2,378	13	1	1	2						
2,35	20							2,359	2,369 2,363	60	2 0	2 6	0 0
		2,2275	2,229	10	5	4	0						
								2,217	2,219	2	2	3	0
		2,2077	2,201	16	2	2	3						
								2,197	2,189 2,201	5	2 1	2 3	1 2
2,188	5												
2,061	5	2,0768	2,079	18	4	4	2	2,067	2,069	2	2	3	1
								2,062	2,050	10	2	4	0
1,883	5	1,8937	1,894	22	7	2	1	1,8864	1,8812	7	2	5	0
								1,8820	1,872 1,870	3	2 1	1 5	2 2
1,815	20	1,8287	1,827	17	6	5	0	1,8206	1,8254	16	2	2	2
								1,8173	1,8230	1	0	6	2

						1,7841	1,787 1,785	28	2 5 1 1 7 1
1,763	30	1,7729	1,773	37	6 5 1	1,7667	1,770 1,770	16	1 1 3 0 3 3
						1,7623	1,754	12	2 3 2
		1,7262	1,724	44	2 2 4	1,7210	1,7219	28	2 6 0
1,719	10	1,7178	1,721	48	8 1 0 7 4 0				
1,708	80					1,7085	1,713	1	1 6 2
		1,6726	1,670	8	8 3 0	1,6667	1,6673	2	2 4 2
		1,5262	1,529	37	6 6 2	1,5225	1,519 1,520	6	0 9 1 2 7 1
1,518	10					1,5188	1,522 1,510	8	3 3 1 1 5 3

(*) Indices et distances interréticulaires calculés avec une maille orthorhombique.

$$a = 5{,}026\ \text{Å} \pm 0{,}002$$
$$b = 14{,}183\ \text{Å} \pm 0{,}006$$
$$c = 5{,}727\ \text{Å} \pm 0{,}003$$

Dans le but d'indicer sans ambiguité le diagramme de poudre nous avons cherché à obtenir des monocristaux du composé.

Nos essais de cristallisation s'étant révélés infructueux pour le composé pur nous avons utilisé les mélanges $xPbO + (1-x)ZnO + Nb_2O_5$, étant donné que même pour des valeurs de x très faibles (x = 0,1) la démixtion entre les 2 phases $PbNb_2O_6$ et $ZnNb_2O_6$ est totale. Nous avons alors obtenu 2 types de monocristaux, les uns (jaunes) de $PbNb_2O_6$ (évidemment en très faible quantité), les autres (rosés) de $ZnNb_2O_6$.

Un diagramme de poudre a confirmé que ceux-ci étaient bien $ZnNb_2O_6$ pur.

Après sélection au microscope polarisant de monocristaux de $ZnNb_2O_6$ nous avons tout d'abord effectué un diagramme de cristal tournant en employant une anticathode de molybdène (λK_α = 0,71069 Å, K_β est éliminé grâce à un filtre de zirconium). La périodicité suivant cet axe est de a = 5,02 ± 0,02 Å.

L'enregistrement de clichés de Weissenberg des 3 premières strates 0kl, 1kl et 2kl par la méthode du faisceau équi-incliné nous a permis de mesurer les périodicités suivant les 2 autres axes orthogonaux.

Après un affinement des paramètres, basé sur les distances interréticulaires du diagramme de poudre expérimental nous avons obtenu les valeurs

$a = 5,0265 \pm 0,002$ Å
$b = 14,183 \pm 0,006$ Å
$c = 5,727 \pm 0,003$ Å

Il ne fait donc pas de doute que la symétrie de la maille est bien orthorhombique ce qui confirme les résultats de BRANDT et non ceux de HARRISON et coll.

L'indiçage des réflexions apparaissant sur les strates de Weissenberg

qui permet la reconstitution du réseau réciproque de la maille orthorhombique (figure 17) entraîne l'observation des lois d'extinction systématiques suivantes.

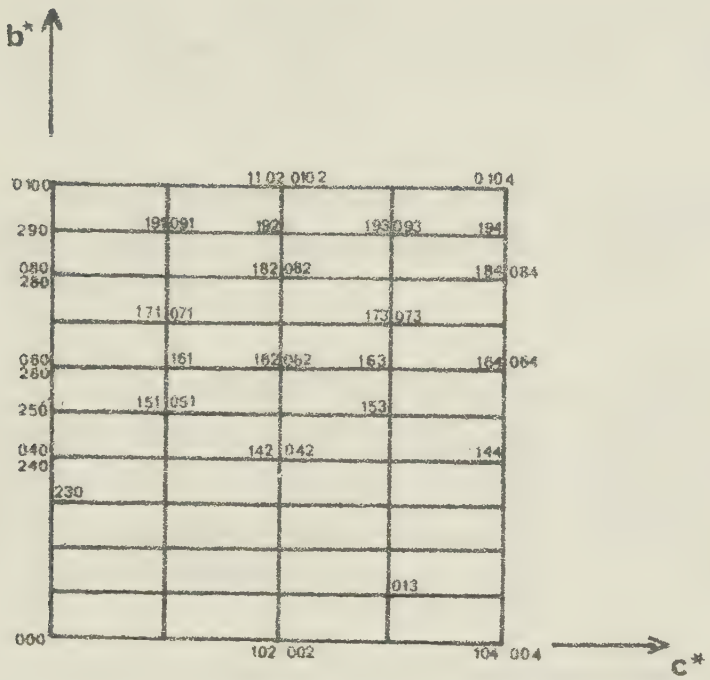


Figure 17 - Réseau réciproque de $ZnNb_2O_6$.

h k l	pas de conditions
0 k l	k + l ≠ 2n
h 0 l	l ≠ 2n
h k 0	k ≠ 2n
h 0 0	h ≠ 2n
0 k 0	k ≠ 2n

Un seul groupe de symétrie correspond à ces lois: il s'agit du groupe D_{2h}^{14}, Pnab.

Notons que ce groupe est répertorié Pbcn dans les tables Internationales (49); il s'agit évidemment de la même symétrie que l'on obtient à partir de nos choix d'axes par les permutations suivantes:

$h_{exp} \longrightarrow l_{tables}$, $k_{exp} \longrightarrow k_{tables}$ et $l_{exp} \longrightarrow h_{tables}$

Certains auteurs (BAYER) (40) définissent parfois les mailles de type colombite (comme FeMn $(TaNb)_2O_6$), en tenant compte de l'orientation des axes du groupe Pbcn.

Nous conserverons notre première nomenclature qui est la plus généralement adoptée et nous comparerons les paramètres de composés isotypes connus (tableau VII).

Dans le tableau VIII ci-dessus nous avons rapporté les valeurs de nos paramètres trouvés pour $ZnNb_2O_6$ après un affinement basé sur la méthode des moindres carrés à partir des distances interréticulaires expérimentales du diagramme de poudre. Toutes les raies sont indicées en respectant les lois d'extinction systématiques du groupe Pnab.

La comparaison entre les caractéristiques des mailles de $ZnNb_2O_6$ et $ZnTa_2O_6$ met en évidence l'isotypie des 2 composés (tableau IX).

Une mesure de densité de $ZnNb_2O_6$ par pycnométrie dans $C Cl_4$ correspond à un nombre de groupements formulaires Z = 4 par maille.

$d_{expér.} = 5,10$

$d_{théorique} = 5,63$

TABLEAU IX.

Comparaison entre les diagrammes de poudre expérimentaux de $ZnNb_2O_6$, du minéral colombite et de $ZnTa_2O_6$.

Colombite $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$ (40)			$ZnNb_2O_6$ au laboratoire.			$ZnTa_2O_6$ d'après G.Bayer. (40)		
d_{hkl}obs.	I/I_o	h k l	d_{hkl}obs.	I/I_o	h k l	d_{hkl}obs.	I/I_o	h k l
7,11	10	2 0 0	7,02	10	0 2 0			
						4,53	15	x
						4,37	20	x
						4,15	10	x
3,66	90	1 1 1	3,63	65	1 1 1 0 3 1	3,62	70	1 1 1
3,57	10	4 0 0	3,53	29	0 4 0			
						3,38	10	x
2,97	100	3 1 1	2,944	100	1 3 1	2,95	100	3 1 1
2,86	30	0 2 0	2,852	29	0 0 2	2,85	20	0 2 0
						2,77	10	x
2,54	30	0 0 2	2,509	7	2 0 0	2,535	25	0 0 2
2,49	70	0 2 1	2,481	11	2 1 0	2,48	30	0 2 1
						2,43	5	x
2,38	50	6 0 0 2 2 1	2,359	60	2 2 0 0 6 0	2,35	20	6 0 0
2,21	20	3 2 1	2,217	2	2 3 0			
			2,197	5	2 2 1 1 3 2	2,19	20	3 2 1
2,09	30	3 1 2	2,067	2	2 3 1	2,076	15	3 1 2
2,04	10	4 2 1	2,062	10	2 4 0			
						1,99	5	x
1,907	30	0 2 2	1,8864	7	2 5 0	1,89	10	0 2 2
			1,8820	3	2 1 2 1 5 2			
						1,865	5	x

1,833	30	6 2 0 2 2 2	1,8206	16	2 2 2			
			1,8173	1	0 6 2	1,81	10	2 2 2
			1,7841	28	2 5 1 1 7 1			
1,774	70	3 3 0	1,7667	16	1 1 3 0 3 3	1,76	60	3 3 0
			1,7633	12	2 3 2			
1,74	70	6 0 2	1,7210	28	2 6 0	1,72	60	6 0 2
1,724	90	6 2 1	1,7085	1	1 6 2	1,71	70	6 2 1
			1,6667	2	2 4 2			
1,521	50	3 1 3	1,5225	6	0 9 1 2 7 1	1,529	40	3 1 3
			1,5188	8	3 3 1 1 5 3			

a = 14,238 Å
b = 5,73 Å
c = 5,082 Å

Pbcm Z = 4

a = 5,026 Å
b = 14,183 Å
c = 5,727 Å

Pnab Z = 4

a = 14,10 Å
b = 5,70 Å
c = 5,07 Å

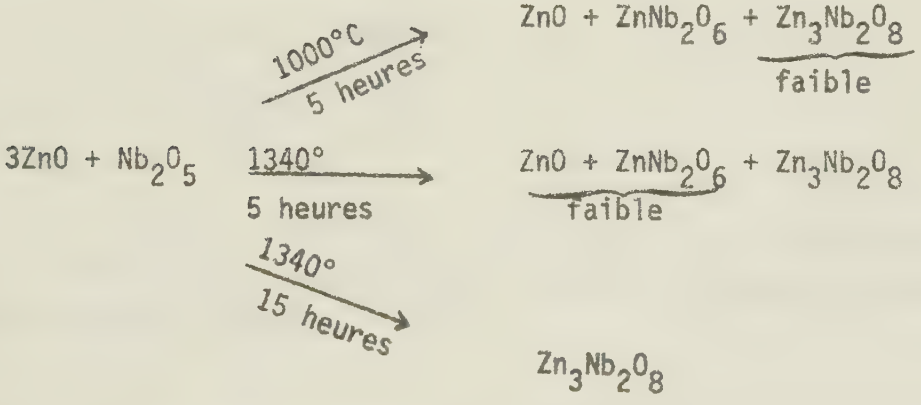
IV - 3 - Le niobate de zinc $3ZnO.Nb_2O_5$.

Ce composé défini a été signalé par POLLARD en 1961 (44) puis par HARRISON en 1962 (15).

Ce dernier auteur a publié le diagramme de poudre indicé à partir d'une maille quadratique (a = 12,23 Å et c = 6,37 Å).

Nos préparations du composé sont réalisées à partir de ZnO et de Nb_2O_5 dans les proportions respectives 3/1. Après broyage et homogénéisation, le mélange est séché en étuve 24 heures à 110°C puis pastillé sous 750 kg/cm^2 de pression.

La réaction de formation du composé $3ZnO.Nb_2O_5$ est incomplète si les oxydes de départ sont soumis à des températures inférieures à 1340° pendant moins de 15 heures, comme nous le résumons schématiquement ci-dessous:



Nous mettons donc en évidence la formation transitoire du métaniobate de zinc $ZnNb_2O_6$ qui réagit ensuite avec ZnO pour donner le composé 3 - 1.

$$2ZnO + ZnNb_2O_6 \longrightarrow Zn_3Nb_2O_8.$$

Cette étape intermédiaire dans la formation de $Zn_3Nb_2O_8$ est à rapprocher de la synthèse d'autres niobates divalents (23) (56) (57)

$$PbO + Nb_2O_5 \longrightarrow 3PbO_2Nb_2O_5 \longrightarrow PbNb_2O_6$$

$$BaO + Nb_2O_5 \longrightarrow 5BaO_2Nb_2O_5 \longrightarrow BaNb_2O_6$$

Mais dans le cas des niobates de zinc c'est le composé méta qui se forme en premier lieu.

Après sélection au microscope polarisant de monocristaux de $Zn_3Nb_2O_8$ (prismes allongés de couleur ivoire) nous avons enregistré des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg (λ Cu K_α) par rotation autour de l'axe $\vec{a}$.

L'existence de la symétrie orthorhombique de la maille ne fait aucun doute, contrairement aux résultats de HARRISON. (45).

Les distances interréticulaires expérimentales ont servi de base à un affinement des paramètres qui a donné les résultats suivants:

$a = 5,195 \pm 0,004$ Å
$b = 19,005 \pm 0,007$ Å
$c = 5,897 \pm 0,003$ Å

Une vérification des lois d'extinction systématique des réflexions a pu être réalisée à partir des clichés de Weissenberg (méthode du faisceau équi-incliné) suivants:

0 k l, 1 k l, 2 k l	avec anticathode de cuivre (λ K_αCu)
3 k l	avec anticathode de molybdène (λ K_αMo)

Les extinctions expérimentales qui peuvent être ainsi résumées

h k l	k + l ≠ 2n
0 k l	(k + l) ≠ 2n
h 0 l	(l ≠ 2n)
h k 0	h ≠ 2n (k ≠ 2n)
h 0 0	(h ≠ 2n)
0 k 0	(k ≠ 2n)
0 0 l	(l ≠ 2n)

sont caractéristiques d'une maille à faces centrées.

La maille du composé $Zn_3Nb_2O_8$ ne peut appartenir qu'à l'un des deux groupes spatiaux suivants:

groupe N° 36 $A2_1ma$ (C_{2v}^{12})

ou groupe N° 63 Amma (D_{2h}^{17})

La correspondance entre la maille orthorhombique de $Zn_3Nb_2O_8$ avec notre choix d'axes et l'orientation telle qu'elle est proposée dans les Tables Internationales (49) s'établit par la permutation circulaire suivante des indices: $h_{(exp)} \longrightarrow l_{(tables)}$; $k_{(exp)} \longrightarrow h_{(Tables)}$; $l_{(exp)} \longrightarrow k_{(tables)}$

Il en résulte l'appartenance aux groupes de symétrie ainsi répertoriés (C_{2v}^{12}) = $Cmc2_1$ ou (D_{2h}^{17}) = Cmcm. Ce diagramme de poudre a alors pu être indexé en respectant ces lois d'extinction (tableau X).

Des mesures de densité par pycnométrie aboutissent à une valeur moyenne de d_{exp} = 6,07 à laquelle correspond un nombre de groupements formulaires $Z = \frac{d_{ex}\, NV}{M} \simeq 4$. Dans ces conditions la densité théorique

TABLEAU X - Diagrammes de poudre du composé $Zn_3Nb_2O_8$.

d'après RW.HARRISON et EJ.DELGROSSO(45)			A.J.POLLARD		Au Laboratoire			
d_{hkl}	I/Io	h k l	d_{hkl}	I/Io	d_{hkl}^{obs}	d_{hkl}^{cal}	I/Io	h k l
5,639	3	1 0 1						
4,324	10	2 2 0	4,24	5	5,62	5,63	6	0 1 1
					4,75	4,75	7	0 4 0
					4,31	4,31	29	0 3 1
3,824	9	3 1 0			3,82	3,82	9	1 1 1
3,326	24	3 1 1	3,27	10	3,31	3,32	18	1 3 1
3,202	40	0 0 2			3,19	3,19	100	0 5 1
			3,16	70	3,17	3,17	18	0 6 0
					2,947	2,948	27	0 0 2
2,728	80	4 2 0	2,69	100	2,723	2,721	84	1 5 1
2,5989	50	3 3 1	2,57	10	2,597	2,594	14	2 0 0
2,568	60	2 2 2	2,54	20	2,568	2,564	30	1 0 2
					2,466	2,466	12	0 7 1
			2,36	5	2,376	2,376	18	0 8 0
2,281	6	5 0 1	2,232	5	2,278	2,279	3	2 4 0
2,259	15	5 2 0	2,213	5	2,256	2,257	7	1 4 2
					2,226	2,228	8	1 7 1
2,017	25	6 1 0	2,001	10	2,016	2,015	9	2 5 1
1,949	12	6 0 1			1,9503	1,9552	4	0 1 3
1,901	5	2 2 3	1,891	5	1,9010	1,9005	18	0 10 0
1,879	3	3 1 3	1,868	10	1,8781	1,8773	3	0 3 3
			1,837	10	1,8508	1,8567	6	1 9 1
					1,7883	1,7884	12	2 7 1
1,749	100	5 3 2	1,736	100	1,7538	1,7530	9	2 8 0
					1,7469	1,7460	34	0 5 3
					1,7426	1,7427	34	1 8 2
1,656	2	6 2 2						
1,607	5	5 0 3			1,5982	1,5974	4	0 10 2
1,593	4	0 0 4			1,5836	1,5837	4	0 12 0
1,524	30	2 1 4			1,5279	1,5268	12	1 10 2
					1,5238	1,5222	12	1 7 3

a = 14,27 Å
c = 7,34 Å

a = 5,195 ± 0,004 Å
b = 19,005 ± 0,007 Å
c = 5,897 ± 0,003 Å

Groupe: $A2_1ma$ ou Amma

Z = 4

calculée serait de $d_{théorique} = 5,82$

La valeur des paramètres de la maille suggère que la structure du composé $Zn_3Nb_2O_8$ pourrait dériver du type colombite auquel appartiennent entre autres, les métaniobates et métatantalates de zinc.

$ZnNb_2O_6$	$ZnTa_2O_6$	$Zn_3Nb_2O_8$
a = 5,026 Å	a = 5,058 Å	a = 5,195 Å
b = 14,183 Å	b = 14,08 Å	b = 19,005 Å
c = 5,727 Å	c = 5,682 Å	c = 5,897 Å
(chapitre IV.2)	(37)	

En effet, les paramètres a et c restent de grandeurs comparables.

Quant à la valeur du paramètre b = 19,005 Å nous pouvons l'interpréter par l'adjonction d'un motif d'octaèdres $M O_6$ (M = Nb ou Zn) suivant cette direction par rapport à la maille colombite classique (figure 18). Sur cette figure nous voyons que la projection suivant $\vec{a}$ de la structure colombite correspond à l'enchaînement de trois motifs d'octaèdres dans la direction $\vec{b}$; le fait d'ajouter un motif supplémentaire a pour effet d'allonger la maille dans la proportion de 4/3 soit $\frac{14,183 \times 4}{3} = 18,91$ Å soit un écart inférieur à 0,4% par rapport au paramètre b expérimental.

Dans la maille représentée n'apparaissent que les faces supérieures des octaèdres $M O_6$. Si l'on se réfère à la description de la maille colombite donnée par STURDIVANT (58) les octaèdres centrés sur le niobium (NbO_6) partageraient 2 arêtes avec les deux autres octaèdres NbO_6 voisins: de même les octaèdres ZnO_6 partageraient 2 arêtes avec les 2 autres octaèdres ZnO_6 voisins,

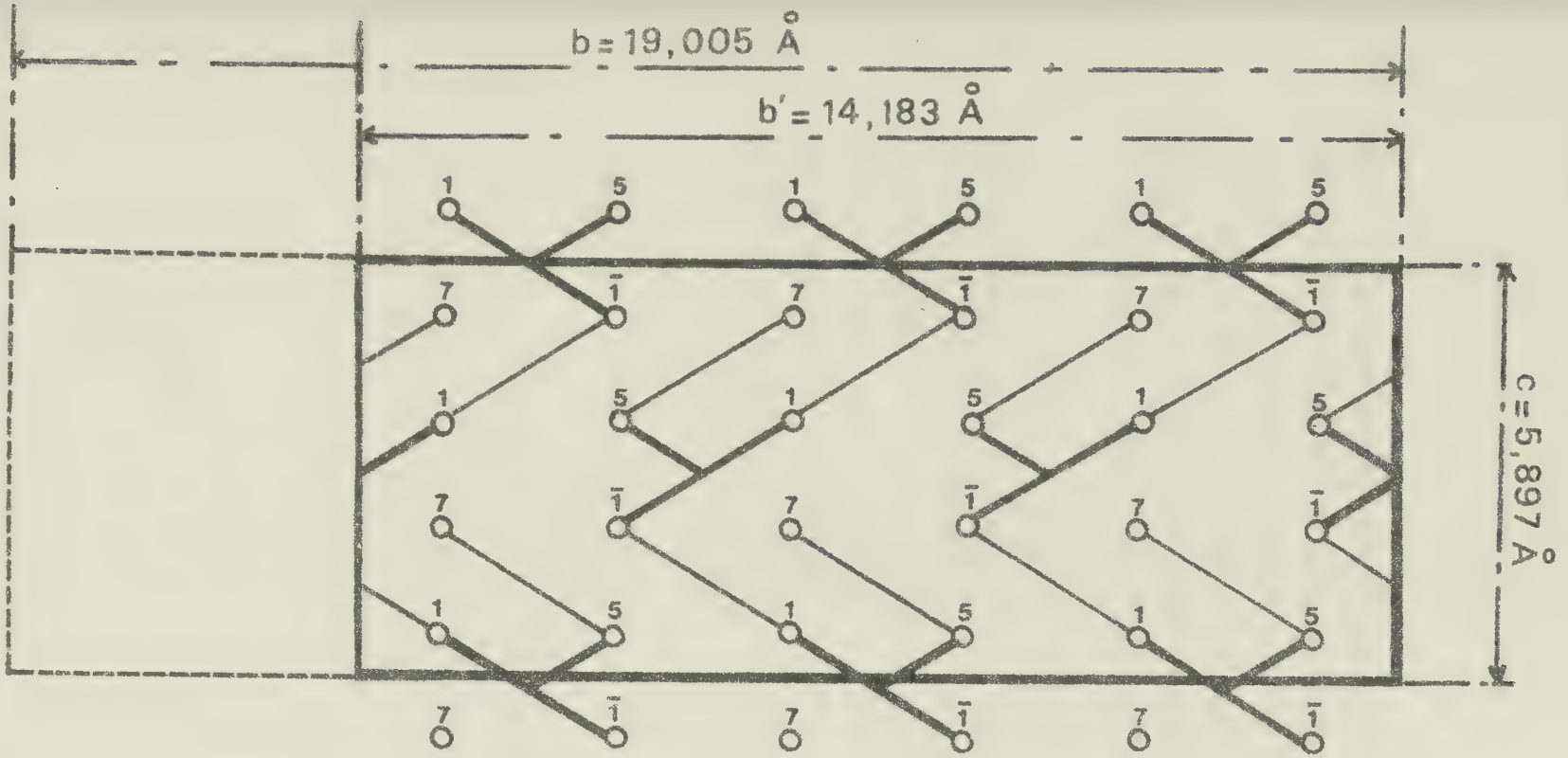


Figure 18 - Représentation de la charpente des octaèdres d'oxygène dans la structure de type colombite [d'après (58)] et hypothèse d'interprétation des paramètres de la maille de $Zn_3Nb_2O_8$.

mais les octaèdres NbO_6 et ZnO_6 ne seraient reliés que par un sommet commun. Les arêtes communes à 2 octaèdres ont été dessinées avec des traits renforcés. Les cotes des atomes d'oxygène, suivant [100] , sont indiquées sur la figure 18 en fraction de $a/_{12}$, ce sont celles de la structure de la colombite $(Fe,Mn)\ (Nb,Ta)_2O_6$ déterminée par STURDIVANT (58) à laquelle on se réfère généralement pour décrire les composés isotypes. Photo n°3 .

Il est bien entendu que la charpente des octaèdres d'oxygène que nous proposons pour $Zn_3Nb_2O_8$ même si nous pensons qu'elle est très vraisemblable , n'est qu'une hypothèse qui devrait être vérifiée par une détermination complète de la structure utilisant la diffraction des R.X. sur monocristal. En particulier nous ne pensons pas pouvoir à priori, faire d'hypothèse valable sur la répartition des cations: $12Zn^{++}$ et $8Nb^{+V}$ dans la charpente oxygénée de la maille $Zn_3Nb_2O_8$.

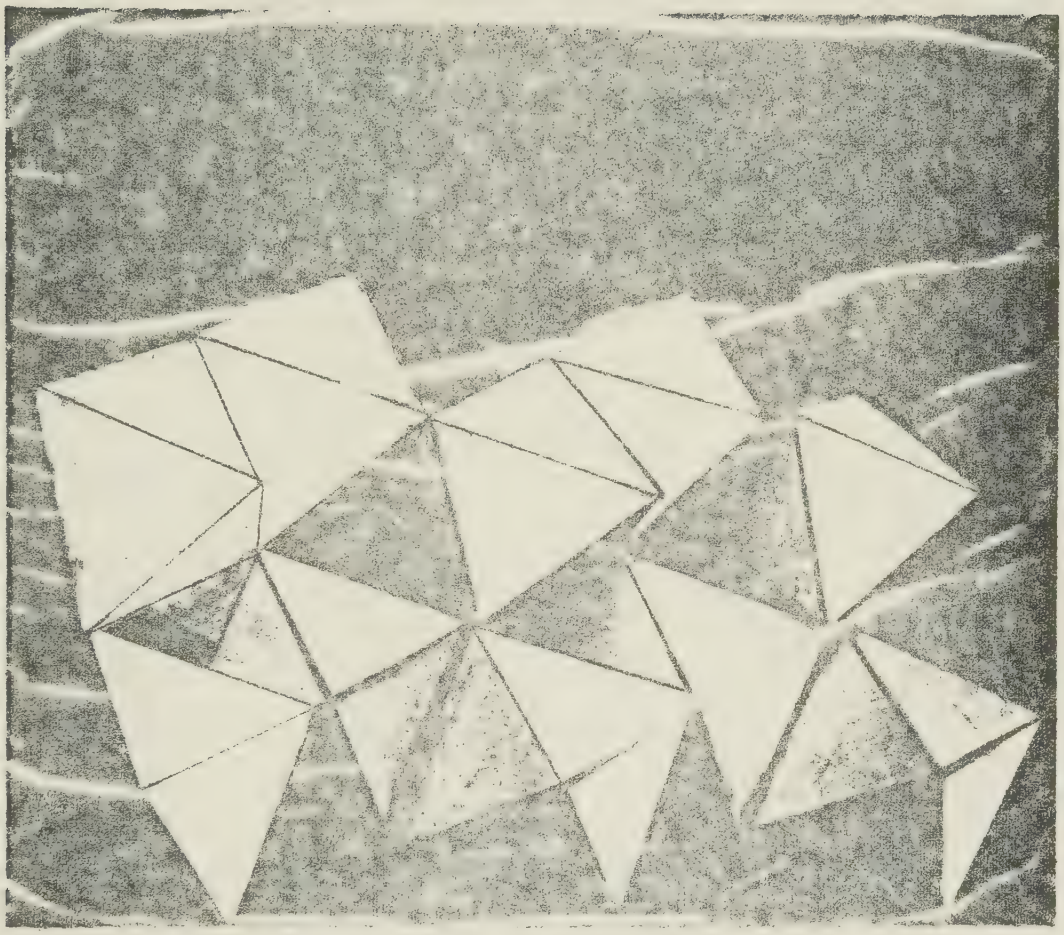


Photo 3 - Structure type Colombite

IV - 4 - Le métaniobate d'étain.

De tous les métaniobates des métaux divalents A Nb_2O_6 le métaniobate d'étain (stanneux) $SnNb_2O_6$ est certainement le moins bien connu, tant du point de vue de sa formation que de ses propriétés structurales à l'état solide. En effet, si l'on excepte le travail de D. BODIOT (29) décrivant une partie du diagramme d'équilibre Nb_2O_5 - SnO (figure 19) et donnant un tableau des distances interréticulaires observées sur un diagramme de poudre (tableau XI) il n'y a pas eu à notre connaissance d'autres études sur ce sujet. Nous avons donc tenté de préciser d'une part, les conditions de formation de ce composé à partir de Nb_2O_5 et de SnO par voie sèche et d'autre part, d'interpréter son diagramme de poudre.

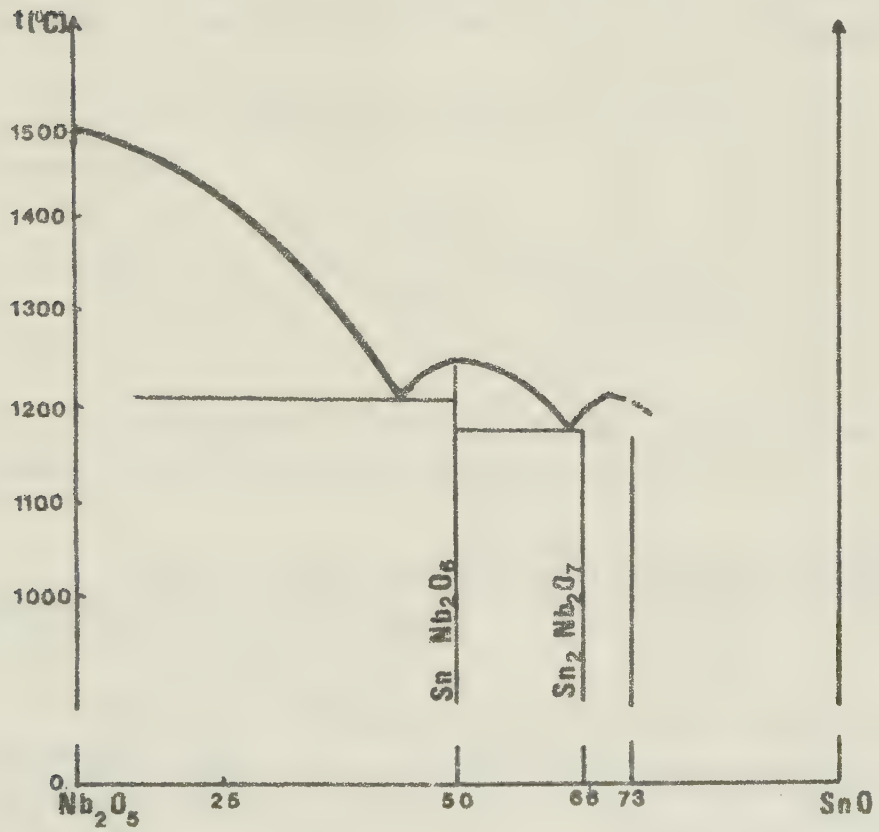


Figure 19 - Diagramme d'équilibre du système SnO-Nb_2O_5 d'après (29) .

IV - 4 - 1 - Formation de $SnNb_2O_6$.

Après déshydratation des oxydes SnO et Nb_2O_5 finement pulvérisés et mélangés en quantité stoechiométrique (1/1) tous les échantillons étudiés sont pastillés sous une pression de 700 kg/cm^2.

a - Essai de préparations à l'air.

Chauffé à l'air, SnO s'oxyde en SnO_2; il se comporte comme un sous-oxyde dès 500°C selon la réaction:

$$SnO + 1/2\ O_2 \longrightarrow SnO_2$$

Les diagrammes de poudre SnO (59) et de SnO_2 (60) sont parfaitement connus et permettent facilement d'identifier la présence de ces 2 oxydes.

Dans ces conditions à 1000°C le métaniobate d'étain ne se forme pas; nous avons alors:

$$Nb_2O_5 + SnO\ (\text{noir}) \xrightarrow[1000°C]{\text{air}} Nb_2O_5 + SnO_2\ (\text{blanc})$$

L'oxydation de l'oxyde stanneux en oxyde stannique ne se poursuit par aucune réaction avec le pentoxyde de niobium.

b - Essai de préparations à l'abri de l'air en ampoules de silice transparentes scellées sous vide.

Soumis à une température de 400°C pendant 48 heures nous obtenons un produit gris-jaune-vert. L'analyse radiocristallographique révèle la présence de Nb_2O_5, SnO, $SnNb_2O_6$ et de traces de SnO_2, ce qui caractérise le début de la réaction:

$$Nb_2O_5 + SnO \longrightarrow SnNb_2O_6$$

(blanc) (noir) (jaune orangé)

Chauffé à 1000°C pendant 24 heures, le produit obtenu est jaune orangé et le diagramme de diffraction proche de celui publié par BODIOT ce qui correspond à la réaction pratiquement totale de formation de $SnNb_2O_6$.

Si nous portons dans les mêmes conditions Nb_2O_5 et SnO à 1250°C pendant 2 heures nous obtenons un produit noir et l'analyse radiocristallographique reposant sur un diagramme de poudre identique à celui trouvé lors de la préparation à l'air, peut être interprétée par une oxydo-réduction des oxydes de départ.

$$\underset{\text{(blanc)}}{Nb_2O_5} + \underset{\text{(noir)}}{SnO} \longrightarrow \underset{\text{(noir)}}{Nb_2O_{5-x}} + \underset{\text{(blanc)}}{SnO_2}$$

Une partie du niobium Nb^V est réduit sous forme de Nb^{IV}:

$$2Nb^V + Sn^{II} \longrightarrow 2Nb^{IV} + Sn^{IV}$$

Le sous-oxyde non stoechiométrique Nb_2O_{5-x}, qu'il est préférable d'écrire $(Nb^V_{1-x}\ Nb^{IV}_x)_2\ O_{5-x}$ pour faire apparaître le double nombre d'oxydation du niobium, a déjà été signalé par BRAUER (61). Il possède un diagramme de poudre pratiquement indiscernable de celui de l'oxyde stoechiométrique Nb_2O_5 mais sa couleur devient rapidement noire, même pour une faible réduction (très faible valeur de x).

Dans ce dernier cas nous avons observé des efflorescences cristallisées fixées à la surface des échantillons. Indépendamment de ces aiguilles, la surface interne du tube de silice était recouverte de cristaux ayant l'aspect d'écailles, vraisemblablement dus à une dévitrification de la silice.

Nous avons prélevé quelques aiguilles afin d'en tenter une étude cristallographique. Par rotation autour de l'axe d'allongement, un diagramme de cristal tournant puis de Weissenberg nous ont conduit à l'existence d'une maille monoclinique, ayant pour paramètres:

$a = 4,73$ Å
$b = 6,31$ Å
$c = 5,63$ Å
$\beta = 124°$

La très faible quantité de ces aiguilles cristallisées ne nous a permis ni d'en effectuer un diagramme de poudre (D.S), ni d'en faire une analyse chimique, de sorte que l'identification de ce composé formé reste incertaine. Toutefois, étant donné la présence du sous-oxyde $(Nb^{V}_{1-x}\ Nb^{IV}_{x})_2\ O_{5-x}$ et le fait qu'il n'y a pas eu de réaction entre les oxydes de niobium et d'étain, nous pouvons raisonnablement penser qu'il s'agit d'une variété de l'oxyde de niobium. Rappelons en effet qu'il existe un polymorphisme très riche de ce composé (une dizaine de variétés) et qu'en particulier une de ces formes est appelée N (nadeln = aiguille). En outre les paramètres de Nb_2O_5 monoclinique (stoechiométrique) pourraient révéler une parenté entre les 2 composés: ($a = 28,4$ Å $b = 3,83$ Å $c = 17,6$ Å et $\beta = 125°$) (62).

IV - 4 - 2 - Essais de cristallisation de $SnNb_2O_6$.

Un objectif intéressant était d'obtenir des monocristaux du métaniobate d'étain, la caractérisation structurale aurait ainsi pu être grandement facilitée.

Dans ce but nous avons réalisé différents essais de cristallisation par des tentatives de frittage sous 1200°C à l'air qui se sont toujours heurtées à des décompositions de $SnNb_2O_6$ dès 5 heures de chauffage.

Par la méthode des fondants, utilisée avec de l'anhydride borique, elle permet de ne pas dépasser une température de 500°C donc de ne pas décomposer $SnNb_2O_6$, même après 24 heures de traitement thermique. Mais dans ce cas B_2O_3 ne dissout que très peu de $SnNb_2O_6$ de telle manière qu'il ne peut y avoir de cristallisation apparente de ce composé après refroidissement de la solution.

IV - 4 - 3 - Indiçage et interprétation du diagramme de poudre de $SnNb_2O_6$.

Tout d'abord, l'enregistrement du diagramme de poudre est réalisé à partir de l'échantillon chauffé à 1000°C, pendant 24 heures sous tube de silice scellé sous vide.

Notons que le diagramme retenu correspond à un prélèvement à l'intérieur de la pastille (figure 20 - A) il est plus simple que lorsque le prélèvement est fait en surface (figure 20 - B).

En effet, la réflexion (2θ = 22°40; d = 3,945; I/I_o = tf) qui n'apparaît que dans le second cas est retenue par BODIOT, (29). Elle révèle certainement la présence d'une phase autre que $SnNb_2O_6$.

L'utilisation de différents programmes d'indiçage automatique (64) (65) n'ayant donné aucun résultat nous avons essayé un indiçage par analogie à partir des paramètres des métaniobates de plomb.

Le diagramme de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique semblait présenter des analogies intéressantes mais des affinements entre distances interréticulaires observées et celles calculées à partir des paramètres de cette phase (a = 10,50 Å, c = 11,55 Å) ont donné de mauvais résultats (erreur standard globale importante).

Par contre une hypothèse d'indiçage basée sur les paramètres de la maille de $PbNb_2O_6$ orthorhombique (a = 17,65 Å b = 17,91 Å c = 7,73 Å) a abouti après affinement de ces paramètres à un accord acceptable entre les distances interréticulaires observées et celles calculées (tableau XI).

Nous pouvons donc proposer une interprétation du diagramme de poudre respectant les valeurs des d_{hkl} observés, mais nous insistons sur le fait que

ces résultats ne peuvent constituer une preuve absolument certaine d'un choix rigoureux des paramètres, donc des indices. En particulier l'existence de $SnNb_2O_6$ qui serait de type bronze de tungstène si l'on se réfère aux paramètres proposés ne pourra être définitivement retenue que si elle est confirmée par des études ultérieures.

L'obtention des monocristaux de $SnNb_2O_6$ permettrait de lever facilement cette incertitude par enregistrement de diagrammes de cristal oscillant et de Weissenberg.

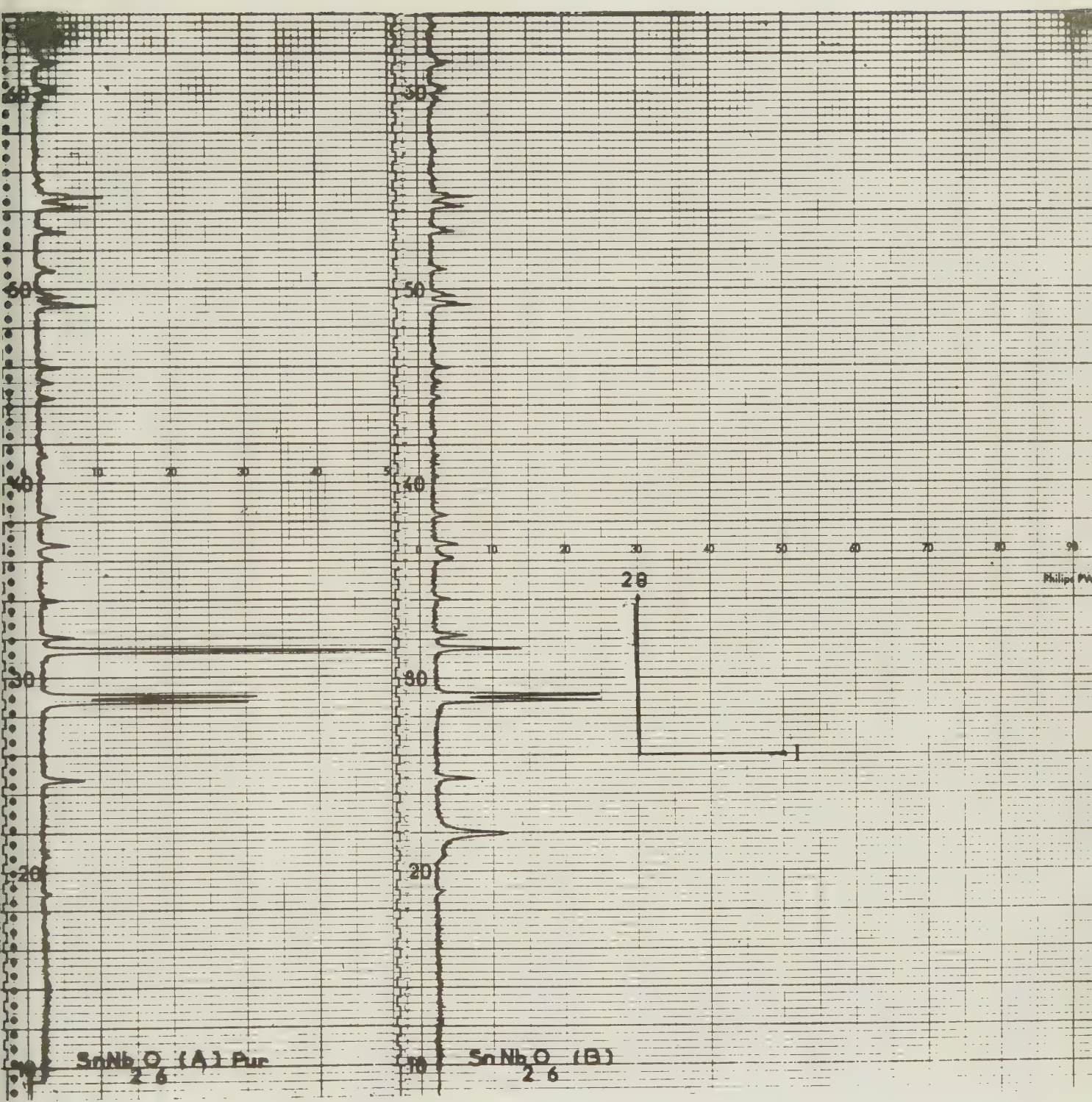


Figure 20 - Diagrammes de poudre obtenus lors de la préparation du métaniobate d'étain.

TABLEAU XI.

Diagramme de poudre de $SnNb_2O_6$.

d'après BODIOT (29)		Au Laboratoire.			
d_{hkl}	I/I_o	d_{hkl}^{obs}	d_{hkl}^{cal}	I/I_o	h k l
4,691	ttf	4,69	4,73	4	0 3 1
3,948	tf				
3,601	m	3,59	3,58	22	2 0 2
3,356	tf				
3,103	TF	3,09	3,09	100	5 1 1
3,072	TF	3,06	3,06	94	2 3 2
2,846	F	2,843	2,846	51	3 3 2
2,786	mF	2,784	2,790	19	2 4 2
2,662	ttf	2,657	2,652	2	6 1 1
2,639	f	2,634	2,631	9	0 0 3
2,490	tf	2,486	2,490	4	2 1 3
2,444	m	2,439	2,435	18	4 6 0
2,354	f	2,347	2,347	8	1 6 2
2,241	f	2,236		2	6 2 2
2,184	tf	2,179	2,183	2	4 7 0
		2,158	2,154	2	5 6 1
2,043	f	2,084	2,038	6	5 7 0
2,008	f	2,004	2,001	6	4 4 3
1,978	f	1,9737	1,9745	10	5 7 1
1,856	F	1,8510	1,8552	27	3 1 4
1,840	mF	1,8348	1,8339	14	7 6 1
1,801	ttf	1,7963	1,7940	2	1 4 4
1,794	F	1,7898	1,7911	9	7 0 3
1,766	ttf				
1,732	F	1,7292	1,7257	14	0 5 4
1,695	mF	1,6908	1,6917	21	2 5 4
1,681	F	1,6765	1,6791	22	5 2 4

1,669	ttf	1,6658	1,6622	3	4 4 4
1,657	f	1,6520	1,6518	3	3 5 4
1,558	tf	1,5555	1,5548	1	0 2 5
1,552	f	1,5484	1,5484	6	1 2 5
1,539	m	1,5363	1,5386	6	6 7 3
		1,5340	1,5332	11	2 7 4
1,509	F	1,5069	1,5033	9	3 7 4
		1,5033	1,5022	13	2 3 5
1,470	f	1,4641	1,4660	4	2 4 5
		1,4230	1,4234		6 6 4

* basé sur la maille orthorhombique.

$a = 17{,}11\ \text{Å} \pm 0{,}02$
$b = 17{,}77\ \text{Å} \pm 0{,}02$
$c = 7{,}896\ \text{Å} \pm 0{,}04$

CHAPITRE V.

V - 1 - Généralités sur l'étude du système ternaire $PbO-ZnO-Nb_2O_5$.

Les systèmes binaires Nb_2O_5-PbO et Nb_2O_5-ZnO ont déjà été décrits dans les chapitres précédents et la plupart des composés définis qui apparaissent dans ces deux systèmes ont été mis en évidence et caractérisés sur le plan structural.

En outre l'introduction de quelques pourcentages de zinc dans le métaniobate de plomb a des effets sur la stabilité de ses variétés allotropiques qui ont été précisés chapitre II - 1.

Une extension et une généralisation de ces problèmes nous ont amenés à étudier le système ternaire Nb_2O_5-PbO-ZnO dans son ensemble.

Nous ne reviendrons pas sur la description des binaires Nb_2O_5-PbO et Nb_2O_5-ZnO mais nous rappellerons quelques résultats concernant le binaire PbO-ZnO (66) (figure 21).

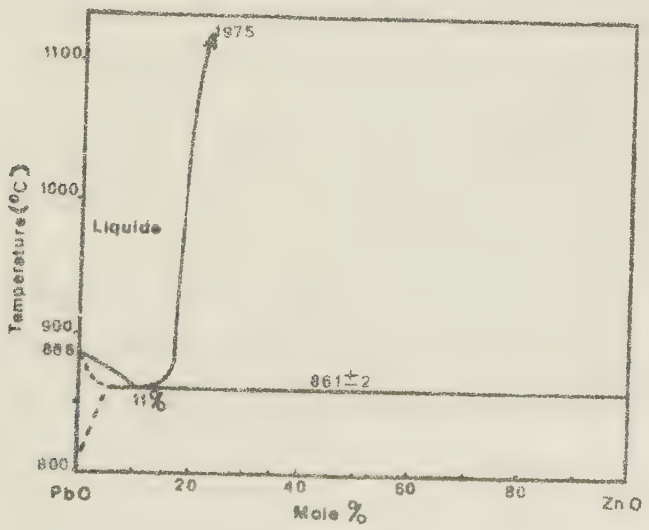


Fig.21-Diagramme d'équilibre du système PbO.ZnO d'après (66).

Aucun composé défini ne se forme dans ce système; seul un très faible domaine de solution solide de ZnO dans PbO apparaît pour des concentrations relatives inférieures à 5% d'oxyde de zinc. Cette faible solubilité (sans doute par insertion) se justifie si l'on considère la taille respective des ions en présence $r(Pb^{++}) = 1,21$ Å et $r(Zn^{++}) = 0,74$ Å .

Comme nous l'expliciterons dans ce chapitre, nos expériences ont eu pour but un triple objectif:

- L'étude des réactions pouvant se produire dans les mélanges ternaires après traitement thermique par voie sèche.
- L'influence de la présence de quantités relativement faibles d'oxyde de zinc sur des niobates de plomb de type bronze de tungstène ou pyrochlore.
- La mise en évidence et la caractérisation de composés définis ternaires.

L'orientation de ces recherches a déterminé le choix des compositions et des températures de traitement des échantillons décrits sur le diagramme ternaire de la figure 22. Tout d'abord nous avons étudié l'évolution des réactions susceptibles de se produire dans les mélanges $[xPbO,(1-x)ZnO]$ Nb_2O_5 - représentés sur la droite FG - en fonction de la température de 600°C à 1450°C pendant des durées variables comprises entre 5 et 14 heures. Les mélanges $[xPbO,(1-x)ZnO]$, $2Nb_2O_5$ (représentés suivant DE) ont été portés à une température de 1450°C pendant 5 heures compte tenu de la formation relativement difficile des composés de type bronze de tungstène ou colombite qui apparaissent.

Les échantillons de niobates de plomb 1-2 et 1-1 dans lesquels ont été introduits de faibles pourcentages de ZnO, respectivement $PbO,2Nb_2O_5,yZnO$ et $PbO-Nb_2O_5-yZnO$, représentés sur la figure 22 suivant DD'

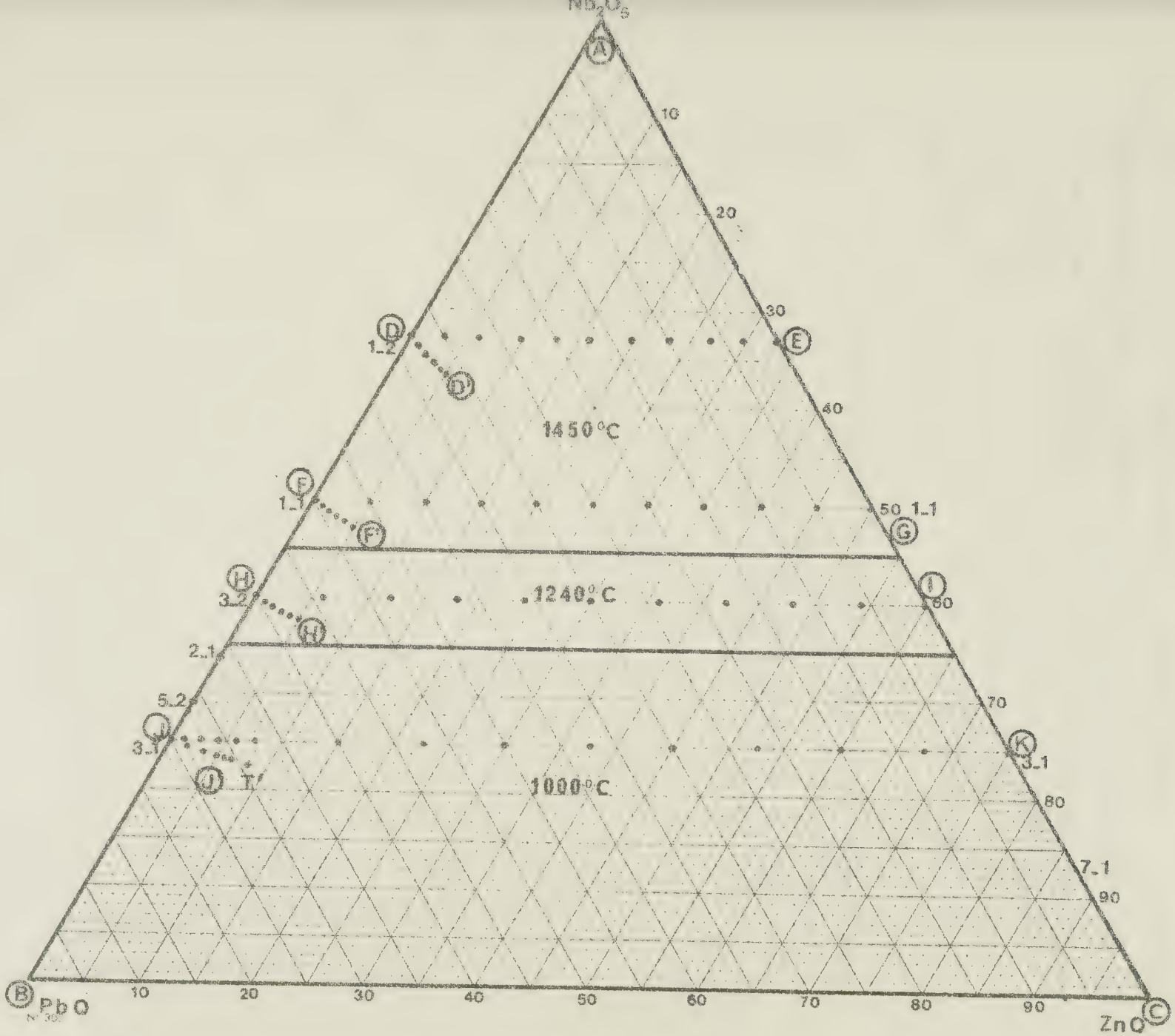


Figure 22 Répresentation des échantillons étudiés dans les mélanges ternaires Nb_2O_5–PbO–ZnO

et FF' , ont subi exactement les mêmes traitements à 1450°C. Les mélanges $3\left[xPbO,(1-x)ZnO\right],2Nb_2O_5$ représentés sur HI et $3PbO,2Nb_2O_5,yZnO$ suivant HH' qui réagissent à des températures plus basses pour former des composés de type pyrochlore, ont subi des traitements thermiques de 1240°C pendant 5 heures . Quant aux mélanges $3\left[xPbO,(1-x)ZnO\right],Nb_2O_5$ répartis sur JK et $3PbO,Nb_2O_5$,yZnO sur JJ',ils n'ont été chauffés qu'à 1000°C dans les mêmes conditions.

Enfin nous verrons que la mise en évidence d'une nouvelle phase ternaire T= $Pb_{2-x}Zn_y\ Nb_{2-z}\ O_{(7-x+y-2,5z)}$ entre J et T' a été réalisée par un double traitement thermique du mélange des oxydes de départ comprenant une précuisson de 16 heures à 1000°C et une cuisson à 1500°C pendant 2 heures.

V - 2 - Analyse radiocristallographique des mélanges $xPbO + (1-x)ZnO + Nb_2O_5$ (Tableau XII)

Les échantillons pour $0 \leqslant x \leqslant 1$, x variant de 0,1 en 0,1 ont été traités sous forme de pastilles comprimées à 700 kg/cm^2 à différentes températures échelonnées entre 600°C et 1450°C de manière à suivre l'évolution de la formation des composés définis et le cas échéant l'apparition de domaines de solutions solides et de composés transitoires.

Les résultats obtenus dans le binaire $PbO-Nb_2O_5$ confirment ce que nous savions (23) sur l'existence de la réaction:

$$3PbO + 3Nb_2O_5 \longrightarrow Pb_3Nb_4O_{13} + Nb_2O_5$$

au-dessous de 600°C.

Le composé transitoire $Pb_3Nb_4O_{13}$ de type pyrochlore réagit ensuite à partir de 800°C avec l'oxyde de niobium pour former le métaniobate de plomb rhomboédrique selon la réaction

$$Pb_3Nb_4O_{13} + Nb_2O_5 \longrightarrow 3Pb\ Nb_2O_6 \text{ rhomboédrique.}$$

Ce composé se transforme en une autre variété $PbNb_2O_6$ orthorhombique de type bronze de tungstène et apparaît en quantité importante dans les échantillons traités à 1350°C pendant 5 heures. Cette transformation allotropique s'avère complète dans les échantillons soumis à une température de 1450° pendant 5 ou 14 heures.

Dans les mélanges binaires $ZnO-Nb_2O_5$, il n'existe pas de composés transitoires, mais nous observons la formation directe du métaniobate de zinc $ZnNb_2O_6$, dont la structure est de type colombite.(chapitre IV - 1), dans les mélanges d'oxydes traités à 800° pendant 6 heures.

Dans le cas général des mélanges ternaires l'examen du tableau XII amène quelques remarques.

La présence de PbO même en petite quantité, comme dans le mélange $0,1PbO-0,9ZnO-Nb_2O_5$, favorise la formation de $ZnNb_2O_6$, qui apparaît dès 600°C. Un résultat analogue avait déjà été obtenu (23) dans les mélanges $0,1PbO-0,9BaO-Nb_2O_5$ dans le cas de la formation du composé $Ba_5Nb_4O_{15}$. Dans ces deux cas, tout se passe comme si la présence de PbO, relativement volatil, favorisait la diffusion de ZnO ou de BaO dans l'oxyde le plus réfractaire Nb_2O_5 et accélérait ainsi les réactions à l'état solide.

Signalons également que dans les mêmes mélanges $0,1PbO-0,9ZnO-Nb_2O_5$, l'oxyde de plomb se révèle jouer un rôle de fondant intéressant. Nous obtenons en effet la fusion de l'échantillon chauffé à 1450°C pendant 5 heures, alors que dans les mêmes conditions $ZnO + Nb_2O_5$ reste à l'état solide. Nous avons mis à profit cet effet pour obtenir une bonne cristallisation de $ZnNb_2O_6$ ce qui a permis d'étudier la structure de ce composé par diffraction de R.X. sur monocristal (chapitre IV - 2).

Dans les mélanges riches en oxyde de plomb tels que $0,9PbO-0,1ZnO-Nb_2O_5$ nous retrouvons le rôle inhibiteur du zinc vis à vis de la structure du métaniobate de plomb orthorhombique, de type bronze de tungstène que nous avons déjà précisé (chapitre II - 2).

Cette variété métastable n'apparaît en quantité importante dans ces mélanges que pour un traitement thermique supérieur à 1450°C; encore est-elle toujours en équilibre avec la variété rhomboédrique.

Si l'on excepte ces considérations nous voyons dans le tableau XII qui rassemble les résultats obtenus après identification des différentes phases présentes dans les échantillons qu'il n'existe ni solution solide ni formation de composés définis dans les conditions de nos expériences. Tous les diffractogrammes enregistrés peuvent s'interpréter par la superposition des spectres des mélanges binaires correspondants.

TABLEAU XII - Identification des phases après traitement thermique

	P-N	0,1Z-0,9P-N	0,2Z-0,8P-N	0,3Z-0,7P-N	0,4Z-0,6P-N
600°C pendant 6h.	N(m) RPN (t) P_3N_2 (F)	N(m) Z (t) P_3N_2 (F)	N(F) Z (f) P_3N_2 (F)	N(F) Z (m) P_3N_2 (F)	N(F) Z (m) P_3N_2 (F)
800°C pendant 6 h.	N (t) P_3N_2 (F) RPN (m)	N (t) ZN (f.t.) P_3N_2 (T.F.) RPN (F)	N (t) Z (f.t.) ZN (t) P_3N_2(T.F.) RPN (F)	N (t) Z (t) ZN (f) P_3N_2 (T.F.) RPN (F)	N (t) Z (t) ZN (m) P_3N_2 (T.F.) RPN (m)
1000°C pendant 5 h.	 P_3N_2 (m) RPN (F)	ZN(f.t.) P_3N_2 (F) RPN (T.F.)	ZN (m) P_3N_2 (m) RPN(T.F.)	ZN (m) P_3N_2 (m) RPN (T.F.)	ZN (m) RPN (T.F.)
1200°C pendant 5 h.	 PN (t) RPN (F)	ZN(f) RPN (T.F.)	ZN (m) RPN (T.F.)	ZN (m) RPN (T.F.)	ZN (F) RPN (T.F.)
1350°C pendant 5 h.	RPN (f) OPN (F)	ZN(f) RPN (T.F.)	ZN (m) RPN (T.F.) OPN (m)	ZN (m) RPN (T.F.) OPN (t)	ZN (F) RPN (T.F.) OPN (m)
1450°C pendant 5 h.	OPN (T.F.)	ZN (f) RPN (m) OPN (F)	ZN (m) RPN (T.F.) OPN (m)	ZN (m) RPN (T.F.) OPN (m)	ZN (F) RPN (T.F.) OPN (m)
1450°C pendant 4h.	 OPN (T.F.)	ZN (t.f.) RPN (m) OPN (T.F.)	ZN (f) RPN (F) OPN (F)	ZN (m) RPN(F) OPN (m)	ZN (F) RPN (F) OPN (m)

P = PbO Z = ZnO N = Nb_2O_5 P_3N_2 = $3PbO.2Nb_2O_5$ (Pyrochlore)

t.f. = Très faible f = faible t = trace m = moyen F = fort

des mélanges $xPbO.(1-x)ZnO.Nb_2O_5$

0,5Z-0,5P-N	0,6Z-0,4P-N	0,7Z-0,3P-N	0,8Z-0,2P-N	0,9Z-0,1P-N	Z-N
N(F) Z(m) P_3N_2(F)	N(F) Z(F) P_3N_2(F)	N(F) Z(F) P_3N_2(F) ZN(t)	N(F) Z(F) P_3N_2(m) ZN(t)	N(F) Z(F) P_3N_2(m) ZN(t)	N(F) Z(F)
N(t) Z(t) ZN(m) P_3N_2(F) RPN(m)	N(f) Z(f) ZN(F) P_3N_2(F) RPN(m)	N(m) Z(m) ZN(F) P_3N_2(F) RPN(m)	N(m) Z(m) ZN(F) P_3N_2(m) RPN(f)	N(m) Z(m) ZN(F) P_3N_2(f) RPN(f)	N(F) Z(F) ZN(f)
ZN(F) P_3N_2(m) RPN(F)	N(f.t.) ZN(F) P_3N_2(m) RPN(F)	ZN(T.F.) P_3N_2(f) RPN(F)	N(f.t.) ZN(T.F.) P_3N_2(f) RPN(m)	N(f.t.)Z(m) ZN(T.F.) RPN(m)	N(m)Z(m) ZN(F)
ZN(F) RPN(F)	ZN(F) RPN(F)	ZN(T.F.) RPN(F)	ZN(T.F.) RPN(m)	ZN(T.F.) RPN(m)	N(t)Z(t) ZN(T.F.)
ZN(F) RPN(T.F.) OPN(t)	ZN(F) RPN(F) OPN(m)	ZN(T.F.) RPN(m)	ZN(T.F.) RPN(f) OPN(t)	ZN(T.F.) RPN(t) OPN(t)	N(t)Z(t) ZN(T.F.)
ZN(F) RPN(T.F.) OPN(f)	ZN(F) RPN(F) OPN(F)	ZN(T.F.) RPN(F) OPN(f)	ZN(T.F.) RPN(m) OPN(m)	ZN(T.F)cristallisé RPN(f) OPN(f)	N(t)Z(t) ZN(T.F.)
ZN(F) RPN(F) OPN(m)	ZN(F) RPN(F) OPN(m)	ZN(F) RPN(F) OPN(t)	ZN(T.F.) RPN(m) OPN(f)	ZN(T.F.) RPN(t.f.) OPN(f)	ZN(T.F.)

$ZnNb_2O_6$ (orthorhombique) RPN = $PbNb_2O_6$ (rhomboédrique) OPN = $PbNb_2O_6$ (ortho.)

Très fort = T.F. Faible trace = f.t.

V - 3 - Analyse radiocristallographique des mélanges ternaires $xPbO + (1-x)ZnO + 2Nb_2O_5$.

Les mélanges ternaires pour $0 \leqslant x \leqslant 1$, x variant de 0,1 en 0,1 ont subi un traitement thermique en creuset de platine, à 1450°C pendant 5 heures dans un four CIF (type SM12).

Nous avons déjà vu (chapitre II - 3) que le composé $PbO\text{-}2Nb_2O_5$ (x = 1) cristallisait sous forme bronze de tungstène (orthorhombique).

Par contre (pour x = o); il n'existe pas de composé homologue entre ZnO et Nb_2O_5: dans ces conditions de traitement c'est le mélange $Nb_2O_5 + ZnNb_2O_6$ (colombite, orthorhombique) qui apparaît dans le binaire pour la composition considérée $ZnO,2Nb_2O_5$.

Tous les mélanges binaires ou ternaires contenant PbO sont fondus à la température de 1450°C; seul le mélange binaire $ZnO + 2Nb_2O_5$ qui aboutit à la formation de $ZnNb_2O_6$, réagit à l'état solide.

Les résultats de l'analyse systématique des 11 échantillons sont consignés dans le tableau XIII.

Nous voyons que dans le cas général tous les diagrammes de poudre obtenus sont constitués par la superposition des diagrammes des composés binaires: $PbNb_4O_{11}$ et $ZnNb_2O_6$; en outre la présence de Nb_2O_5 qui est en excès par rapport à la composition stoechiométrique $ZnO.Nb_2O_5$ a été vérifiée.

Nous avons contrôlé que les intensités des pics de diffraction évoluaient progressivement en fonction des quantités relatives des composés présents. En outre, nous nous sommes assurés que les distances interréticulaires de tous les composés définis existant dans les mélanges de phases après réaction, n'étaient pas modifiées, de sorte qu'il n'y a pas mise en évidence de solution solide entre un des composés binaires formés et le troisième constituant.

TABLEAU XIII

Système $xPbO(1-x)ZnO-2Nb_2O_5$. Chauffé à 1450°C pendant 5 heures.

PN_2	0,9P-0,1Z 2N	0,8P-0,2Z 2N	0,7P-0,3Z 2N	0,6P-0,4Z 2N	0,5P-0,5Z 2N	0,4P-0,6Z 2N	0,3P-0,7Z 2N	0,2P-0,8Z 2N	0,1P-0,9Z 2N	Z-2N
PN_2(T.F)	PN_2(T.F)	PN_2(T.F)	PN_2(T.F)	PN_2(F)	PN_2(m.F)	PN_2(m.F)	PN_2(m)	PN_2(m)	PN_2(m)	
N(t)	N(t)	ZN(t)	ZN(f)	ZN(F)	ZN(F)	ZN(F)	ZN(F)	ZN(T.F)	ZN(T.F)	ZN(T.F)
		N(t)	N(t)	N(t)	N(t)	N(f)	N(m)	N(m)	N(F)	N(F)

P = PbO
Z = ZnO
N = Nb_2O_5

PN_2 = $PbO.2Nb_2O_5$($PbNb_4O_{11}$) orthorhombique (bronze de tungstène).
ZN = $ZnO.Nb_2O_5$($ZnNb_2O_6$) orthorhombique (colombite)

T.F = Très Fort. F = Fort . m.F = moyen Fort . m = Moyen . f = Faible . t = Trace.

V - 4 - Analyse radiocristallographique des mélanges ternaires $3\left[xPbO-(1-x)ZnO\right],2Nb_2O_5$.

Les mélanges ternaires pour $0 < x \leqslant 1$, x variant de 0,1 en 0,1 ont subi un traitement thermique en creuset de platine à 1240°C pendant 5 heures dans un four CIF (type SM12).

Pour la composition stoechiométrique choisie, seul le composé défini binaire $3PbO_2Nb_2O_5$ apparaît pour la valeur limite de x = 1. Quelques unes de ses caractéristiques de formation et de structure ont été rapportées chapitre III - 5.

Pour x = o, nous avons également vu dans le système binaire $ZnO-Nb_2O_5$ (figure 16 - chapitre IV - 2) qu'à la composition $3ZnO-2Nb_2O_5$ et, dans les conditions thermiques présentes, la réaction suivante

$$3ZnO + 2Nb_2O_5 \longrightarrow ZnNb_2O_6 + Zn_3Nb_2O_8$$

aboutissait à la formation simultanée des 2 composés binaires, $ZnO_Nb_2O_5$ et $3ZnO_Nb_2O_5$.

Après chauffage à 1240°, il a été observé que seules les pastilles de composition $0,1 \leqslant x \leqslant 0,70$ ont été fondues, de sorte que nous pouvons en déduire que la section de la nappe de liquidus suivant la droite HI (figure 22) passe par un minimum, situé au-dessous de l'isotherme 1240°C entre ces deux compositions. La section de ce liquidus se relève au-dessus de 1240°C pour les compositions plus riches en PbO ($0,7 \leqslant x \leqslant 1$) ou en ZnO ($0 \leqslant x \leqslant 0,10$).

Sur le tableau XIV qui rassemble les résultats des dépouillements des diagrammes de poudre nous voyons que les proportions des composés

TABLEAU XIV.

Système 3 $[xPbO-(1-x)ZnO]$,$2Nb_2O_5$. Chauffé à 1240°C pendant 5 heures four CIF - SM12.

P_3N_2	2,7P-0,3Z 2N	2,4P-0,6Z 2N	2,1P-0,9Z 2N	1,8P-1,2Z 2N	1,5P-1,5Z 2N	1,2P-1,8Z 2N	0,9P-2,1Z 2N	0,6P-2,4Z 2N	0,3P-2,7Z 2N	3Z-2N
P_3N_2	P_3N_2 (T.F.) RPN (m)	P_3N_2 (T.F) RPN (m)	P_3N_2 (T.F) RPN (f)	P_3N_2 (T.F)	P_3N_2 (T.F)	P_3N_2 (F)	P_3N_2 (F)	P_3N_2 (F)	P_3N_2 (m)	
	ZN (t)	ZN (t)	ZN (m)	ZN (m) Z_3N(t)	ZN (m) Z_3N(f)	ZN (F) Z_3N(f)	ZN (F) Z_3N(m)	ZN (F) Z_3N(m)	ZN (F) Z_3N(m)	ZN (F) Z_3N(m)

P = PbO

Z = ZnO

N = Nb_2O_5

P_3N_2= $3PbO.2Nb_2O_5.(Pb_3Nb_4O_{13})$ cubique pyrochlore.

RPN = $PbO.Nb_2O_5$ ($PbNb_2O_6$) rhomboédrique.

ZN = $ZnO.Nb_2O_5$ ($ZnNb_2O_6$) orthorhombique.

Z_3N = $3ZnO.Nb_2O_5$ ($Zn_3Nb_2O_8$) orthorhombique.

T.F. = Très fort - F = Fort - m = Moyen - f = Faible - t = Trace.

$3PbO-2Nb_2O_5$ et $ZnO-Nb_2O_5$ sont toujours relativement importantes et, en première approximation suivent les proportions respectives des oxydes PbO et ZnO.

Le composé $3ZnO-Nb_2O_5$ qui se forme simultanément avec $ZnO-Nb_2O_5$ apparaît toujours en quantité plus faible que ce dernier et n'est plus détectable lorsque les échantillons contiennent une assez faible proportion de ZnO, $0,7 < x < 1$.

La présence de métaniobate de plomb rhomboédrique dans les échantillons de composition ternaire pour $x = 0,7$; 0,8 et 0,9 attire l'attention. En effet, dans des conditions identiques, le binaire (pour $x = 1$) ne donne pas lieu à la formation de métaniobate; mais ce même binaire traité à une température plus élevée (1300°C) donnerait naissance à la réaction:

$$Pb_3Nb_4O_{13} \xrightarrow{(1300°)} 2PbNb_2O_6 \text{ orthorhombique} + PbO$$

En effet, les diffractogrammes ne révèlent pas la présence de $Pb_2Nb_2O_7$ ce qui élimine l'hypothèse possible:

$$Pb_3Nb_4O_{13} \longrightarrow PbNb_2O_6 + Pb_2Nb_2O_7$$

Indépendamment de ce problème concernant la présence du plomb en excès par rapport à la composition $PbNb_2O_6$, la réaction obtenue s'explique si l'on tient compte de la non-congruence du composé $Pb_3Nb_4O_{13}$ et de l'existence à 1300°C de la variété haute température de $PbNb_2O_6$ quadratique de type bronze de tungstène, isotype de $PbNb_2O_6$ orthorhombique.

L'influence de ZnO pour $0,7 < x < 0,9$ paraît faciliter la décomposition de $Pb_3Nb_4O_{13}$ qui devient alors appréciable à 1240°C et provoque la formation du métaniobate de plomb mais sous sa forme basse température rhomboédrique selon:

$$Pb_3Nb_4O_{13} \xrightarrow{(1240°)} 2PbNb_2O_6 \text{ rhomboédrique} + PbO$$

V - 5 - Etude radiocristallographique des mélanges $3\left[xPbO-(1-x)ZnO\right]+ Nb_2O_5$

Une première série d'échantillons pour $0 \leqslant x \leqslant 1$, x variant de 0,1 en 0,1 a été préparée par chauffage à 1000°C pendant 5 heures.

Le dépouillement des diffractogrammes révèle la présence simultanée de 2 phases distinctes dans la quasi totalité des échantillons (Tableau XV-a). La première de ces phases correspond au composé $3ZnO-Nb_2O_5$ dont nous avons clairement défini le diagramme de poudre (chapitre IV-3). L'importance relative de ce composé est directement liée à la quantité de ZnO présente dans le mélange, comme cela apparaît en examinant l'évolution des intensités relatives du spectre de $3ZnO-Nb_2O_5$.

L'autre phase présente a pu être identifiée avec celle d'un composé ternaire T= $Pb_{2-x}\ Zn_y\ Nb_{2-z}\ O_{(7-x+y-2,5z)}$ dont nous expliciterons la formulation après l'étude de sa caractérisation cristallographique (chapitre V-8 page 107)

Ici encore, son diagramme de poudre est parfaitement connu (Tableau XVI). Quelques analogies entre le diagramme de poudre des composés $3PbO-Nb_2O_5$ et T pouvaient laisser place à quelques ambiguïtés. Mais il ressort que si ces deux composés correspondent à un même réseau de type pyrochlore, la symétrie de leur maille est distincte; en effet la plupart des réflexions du spectre de T deviennent des triplets dans le spectre de $Pb_3Nb_2O_8$, de sorte que l'on peut dire que la maille de ce dernier composé correspond à une légère déformation par rapport à la symétrie de la maille orthorhombique de T.

Pour mieux situer l'apparition de la formation de ces deux composés nous avons préparé et analysé une série d'échantillons $3\left[x\ PbO,\ (1-x)\ ZnO\right]+ Nb_2O_5$ avec $0,9 < x < 1$ chauffés à 1000°C pendant 16 heures (Tableau XV-b). Les résultats ont montré que la phase ternaire T se formait très facilement, son spectre de diffraction apparaissant déjà pour la composition $2,94\ PbO + 0,06\ ZnO + Nb_2O_5$ conjointement avec celui de $Pb_3Nb_2O_8$.

TABLEAU XV - Identification des phases après traitement thermique des mélanges $3\,[x\mathrm{PbO},(1-x)\mathrm{ZnO}] + \mathrm{Nb_2O_5}$.

a) - 1000°C pendant 5 heures. b) - 1000° pendant 16 heures.

a) 3P-N	2,7P-0,3Z N	2,4P-0,6Z N	2,1P-0,9Z N	1,8P-1,2Z N	1,5P-1,5Z N	1,2P-1,8Z N	0,9P-2,1Z N	0,6P-2,4Z N	0,3P-2,7Z N	3Z-N
P_3N(T.F)	T.(T.F)	T.(T.F) Z_3N(t)	T.(T.F) Z_3N(f)	T.(T.F) Z_3N(m)	T.(T.F) Z_3N(m)	T.(T.F) Z_3N(m)	T.(F) Z_3N(F)	T.(f) Z_3N(T.F)	T.(t) Z_3N(T.F)	Z_3N(T.F)

b) 2,94P-0,06Z-N	2,88P-0,12Z-N	2,82P-0,18Z-N	2,76P-0,24Z-N
P_3N(T.F) T(t)	P_3N(T.F) T(f)	P_3N(F) T(F)	P_3N(f) T(T.F)

P = PbO
Z = ZnO
N = Nb_2O_5

$P_3N = 3PbO.Nb_2O_5$ - $Pb_3Nb_2O_8$.
$T = Pb_{2-x}\,Zn_y\,Nb_{2-z}\,O_{(7-x+y-2,5z)}$. Orthorhombique.
$Z_3N = 3ZnO.Nb_2O_5$ - $Zn_3Nb_2O_8$. Orthorhombique.

T.F = Très Fort. F = Fort. m = Moyen. f = Faible. t = Trace.

V - 6 - Etude de l'influence de ZnO sur le composé $3PbO-2Nb_2O_5$.

Nous avons voulu vérifier quel pouvait être l'influence de faibles quantités de ZnO sur la structure du composé $3PbO-2Nb_2O_5$. Dans ce but, nous avons introduit 1, 2, 3, 4 ou 5% en poids de ZnO dans des mélanges correspondant à la composition stoechiométrique 3 - 2.

Les échantillons pressés sous 700 kg/cm^2 ont été portés à 1240°C pendant 5 heures.

L'examen des diagrammes de poudre des produits ainsi traités nous a permis de contrôler que l'existence de la phase $Pb_3Nb_4O_{13}$ n'était pas perturbée par la présence de ces quelques pourcentages de ZnO.

Pour les compositions supérieures à 2% en ZnO nous voyons apparaître la phase $ZnNb_2O_6$ ce qui caractérise une démixtion très poussée par rapport à $Pb_3Nb_4O_{13}$.

La présence des réflexions du spectre de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique montre que le faible appauvrissement relatif en PbO (environ 2% par volatilité dans ces conditions) se traduit par la formation simultanée des métaniobates de zinc et de plomb. Celui-ci se trouvant sous sa forme basse température comme nous pouvions le prévoir d'après le diagramme de la figure 1.

Contrairement à ce que nous avons pu observer pour le métaniobate de plomb de type bronze de tungstène, la présence de ZnO ne semble avoir aucun effet appréciable sur l'existence et la stabilité du composé pyrochlore $Pb_3Nb_4O_{13}$.

V - 7 - Etude de l'influence de ZnO sur le composé $3PbO - Nb_2O_5$

L'étude des réactions susceptibles de produire dans les mélanges $3\left[xPbO,(1-x)ZnO\right] + Nb_2O_5$ (chapitre V-5) nous a montré que les phases $Pb_3Nb_2O_8$ et T= $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$ semblent coexister dans les échantillons suffisamment riches en plomb($0,9 < x < 1$). Par contre, lorsque la composition en zinc est supérieure ($x \leqslant 0,9$) il y a disparition de la phase $Pb_3Nb_2O_8$ au profit de celle de T. Il semble donc que ZnO peut avoir une influence sur la structure et sur la formation du composé $3PbO-Nb_2O_5$.

Nous avons tenté de préciser cette influence en préparant et analysant les quatre échantillons (I,II,III et IV) dans lesquels ont été introduits respectivement 1,71; 3,36; 4,96; et 6,5% en poids de ZnO dans le mélange $3PbO + Nb_2O_5$. La composition correspondant à $3PbO-ZnO-Nb_2O_5$ contiendrait 8% en poids de ZnO.

Après un traitement thermique à 1000°C pendant 16 heures l'analyse radiocristallographique a tout d'abord pu vérifier que le spectre de diffraction de $Pb_3Nb_2O_8$ pouvait dériver de celui de T orthorhombique par abaissement du degré de symétrie de la maille; à la plupart des réflexions simples existant dans le spectre de T correspondent en effet des triplets dans le diagramme de $Pb_3Nb_2O_8$.

Nous pouvons en outre remarquer que la déformation de la maille orthorhombique de T doit être progressive puisque le spectre de l'échantillonI ne met en évidence qu'un dédoublement de réflexions; quant aux diagrammes des échantillons II, III et IV rien ne les distingue à première vue de celui de T.

Parmi tous les composés de type pyrochlore apparaissant dans le système $PbO-Nb_2O_5$, $Pb_3Nb_2O_8$ semble être le seul à subir un changement de structure en présence de faibles quantités de ZnO.

Nous pensons qu'il serait intéressant d'entreprendre un travail expérimental complémentaire qui permettrait de bien préciser les caractéristiques cristallographiques de la maille de $Pb_3Nb_2O_8$ et de suivre son évolution (autant que possible par diffraction sur monocristaux) en présence de quantités croissantes de ZnO.

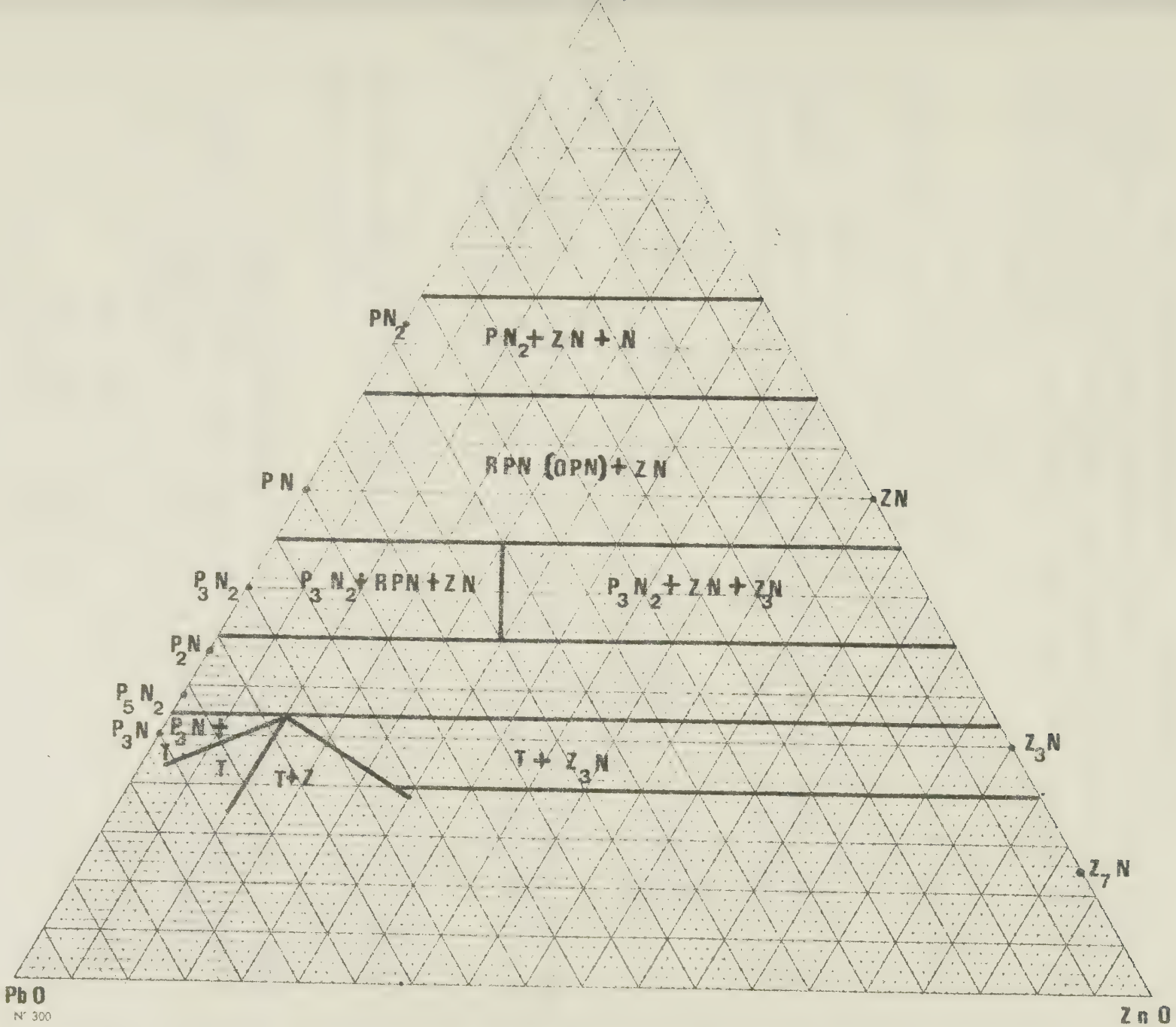


Figure 23 _ Phases caractérisées dans le système ternaire Nb_2O_5- PbO_ ZnO

V - 8 - Formation et caractérisation d'une phase ternaire $T = Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$

Lors de nos investigations sur l'identification des phases apparaissant dans le système ternaire Nb_2O_5-PbO-ZnO nous avons été amenés à préciser l'existence d'une phase nouvelle apparaissant dans une région centrée sur le domaine situé entre les compositions $3PbO-ZnO-Nb_2O_5$ et $3PbO - Nb_2O_5$ (figure 22)

Différents essais de préparation nous ont conduits à synthétiser cette phase à l'état pur et sous forme monocristalline.

Après broyage et homogénisation des trois oxydes en quantité convenable, les pastilles comprimées sous 1000 Kg/cm^2 ont d'abord subies une précuisson d'environ 16 heures à 1000°C suivie d'une cuisson de 2 heures à 1500°C.

Les cristaux obtenus sont de couleur mordorée et de forme tout à fait irrégulière. Leur observation au microscope polarisant montre une extinction totale.

Selon les techniques déjà décrites nous avons enregistré un diagramme de cristal tournant ainsi que des diagrammes de Weissenberg des strates 0, 1 et 2 en employant la longueur d'onde du cuivre.

Sur le diagramme de cristal tournant l'existence d'un miroir passant par la strate équatoriale montre que l'axe de rotation($\vec{b}$) du cristal admet une symétrie d'ordre deux.

Le diagramme de Weissenberg de la strate équatoriale met en évidence la présence de deux miroirs passant par deux axes orthogonaux, de sorte que la maille cristallographique la plus symétrique du composé est orthorhombique et admet pour paramètres:

$$a_o = 7,273 \pm 0,012 \text{ Å}$$
$$b_o = 7,498 \pm 0,004 \text{ Å}$$
$$c_o = 10,616 \pm 0,008 \text{ Å}$$

L'indiçage des diagrammmes de Weissenberg permet de vérifier les lois d'extinction systématiques suivantes:

hkl	h+k+l ≠ 2n
0kl	(k+l ≠ 2n)
h0l	(l+h ≠ 2n)
hk0	h≠2n (k≠ 2n)
h00	(h≠ 2n)
0k0	(k≠ 2n)
00l	(l≠ 2n)

Un seul groupe spatial correspond à ces lois; il s'agit du groupe Imma (D_{2h}^{28}).

Le diagramme de poudre (Tableau XVI) a pu être indicé en tenant compte de ces lois.

Des mesures de densité du composé par pycnométrie ont abouti à la valeur de $d_{exp} = 7,0 \pm 0,25$

Comme nous le verrons chapitre VI-1 lors d'une étude des réseaux des composés de type pyrochlore rencontrés, nous serons amenés à effectuer une étude comparative basée sur l'existence d'une maille monoclinique de paramètres approximatifs:

$a = n.3,6$ Å $\quad b \simeq 7,4$Å $\quad c \simeq 12,9$Å $\quad \beta \simeq 125°$

Il est ici possible de définir une telle maille monoclinique à partir de la maille orthorhombique réelle comme il est montré figure 24: la transformation des paramètres réciproques est immédiate

$$a_m^* = \sqrt{a_o^{*2} + c_o^{*2}} \qquad b_m^* = b_o^* \qquad c_m^* = c_o^*$$

et $\quad tg\beta^* = a_o^*/c_o^*$

TABLEAU XVI.

Diagramme de poudre de la phase $Pb_{2-x}\ Zn_y\ Nb_{2-z}\ O_{(7-x+y-2,5z)}$

d_{obs}	d_{cal}	h k l	I/I_o
6,12	6,12	0 1 1	6
3,20	3,20	0 1 3	3
3,06	3,06	0 2 2	100
2,652	2,654	0 0 4	14
2,605	2,610	2 2 0	6
2,432	2,433	0 3 1	4
2,039	2,038	1 0 5	1
1,8745	1,8744	0 4 0	22
1,7917	1,7891	1 4 1	1
1,5982	1,5973	3 0 5	23
1,5302	1,5311	0 4 4	9

orthorhombique. (Imma)

$a_o = 7,273 \pm 0,012$ Å

$b_o = 7,498 \pm 0,004$ Å

$c_o = 10,616 \pm 0,008$ Å

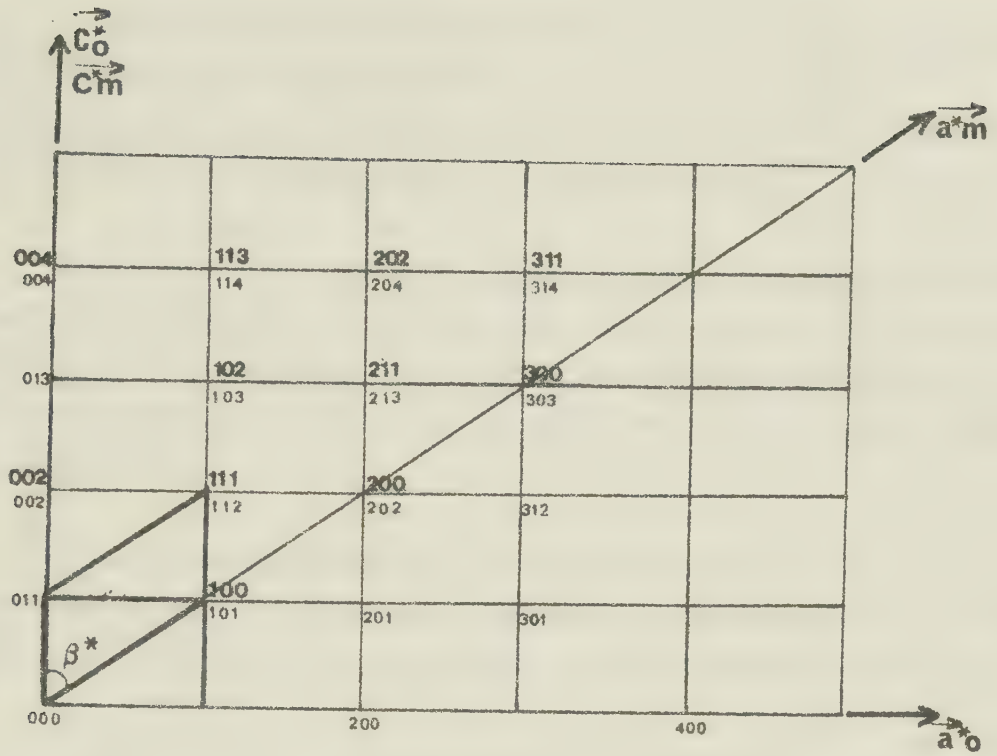


FIGURE 24 - Passage de la maille réelle orthorhombique à une maille monoclinique dans le réseau réciproque de la phase $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$

d'où les paramètres directs de cette nouvelle maille monoclinique :

$a_m = 7,273$ Å
$b_m = 7,498$ Å
$c_m = 12,868$ Å
$\beta_m = 124°42$

dont nous interprèterons l'orientation par rapport à la maille cubique pyrochlore chapitre VI-1.

Nous avons déjà décrit (chapitre V-5 et V-7) les conditions de formation de cette phase ternaire que nous avons formulée $T = Pb_{2-x}Zn_yPb_{2-y}O_{(7-x+y-2,5z)}$ pour en respecter l'électroneutralité et pour mettre en évidence son appartenance au type pyrochlore.

Le diagramme de poudre de cette phase ne subit aucune perturbation dans les échantillons du système $3[x\ PbO,\ 1-x\ ZnO]$, Nb_2O_5 pour $0<x<1$ (Tableau XV) ; il semblerait que l'étendue du domaine d'existence où T apparaît pur soit limitée par des zones de démixtion avec $3PbO-Nb_2O_5$, $3ZnO-Nb_2O_5$ ou ZnO (figure 23).

La connaissance de la densité expérimentale et du groupe de symétrie Imma - d'où il résulte que le nombre de groupements formulaires est égal à 4 permet le calcul de la masse d'un groupement formulaire:

$$M = \frac{d_{exp} \cdot V \cdot N}{Z} = \frac{7,0 \times 578,53 \times 10^{-24} \times 6,023 \times 10^{23}}{4} = 606,30$$

ce qui correspondrait pour les compositions limites J et T' (figure22) respectivement aux formules $Pb_{1,95}\ Nb_{1,30}\ O_{5,20}$ et $Pb_{1,80}\ Zn_{0,60}\ Nb_{1,20}\ O_{5,40}$ ces deux limites étant exclues puisqu'en J le composé $3PbO-Nb_2O_5$ de symétrie plus basse que T est cristallographiquement différent et qu'en T' une démixtion avec ZnO semble devoir être retenue. Nous pourrions alors assigner aux coefficients de la formule non-stoechiométrique :

$$Pb_{2-x}\ Zn_y\ Nb_{2-z}\ O_{(7-x+y-2,5z)}$$

les limites suivantes:

$0,05 < x < 0,20$

$0 < y < 0,60$

$0,70 < z < 0,80$

Il est enfin intéressant de noter, ici, l'existence d'un composé $Ba_3Zn\ Nb_2O_9$ mis en évidence en 1963 par V.J. TENNERY et K.W. HANG (67). Ce diagramme de poudre publié, a été indicé à partir d'une maille cubique ($a = 4{,}096$ Å) ce qui tendrait à le classer dans la famille pérovskite.

Nous avons pu obtenir ce composé ternaire stoechiométrique $\left[3\ BaO - ZnO - Nb_2O_5\right]$ dans les mêmes conditions de traitement thermique que la phase T. Les résultats de notre analyse, déduits du diagramme de poudre de $Ba_3Zn\ Nb_2O_9$,sont en accord avec ceux des auteurs cités (67) et confirment donc qu'il n'est pas isotype de notre phase T.

CHAPITRE VI.

VI - 1 - Comparaison entre les structures des composés de type pyrochlore étudiés dans notre travail.

Dans les chapitres précédents IV et V nous avons été amenés à définir de manière précise les mailles des quatre composés suivants de type pyrochlore:

$Pb_3 Nb_4 O_{13}$	T (*)	$Pb_5 Nb_4 O_{15}$	$Pb_2 Nb_2 O_7$
cubique a_c = 10,560 Å	orthorhombique(O_1) a_o= 7,273 b_o= 7,498 c_o=10,616	monoclinique(M_1) a'_{m_1} = 12,948 Å b'_{m1} = 7,418 Å c'_{m1} = 33,614 Å β'_{m1} = 108°65	
	monoclinique dérivée de O_1 a_m = 7,273 b_m = 7,498 c_m = 12,868 β_m = 124°42	monoclinique(M_2) dérivée de M_1 a'_{m2} = 12,948 Å b'_{m2} = 7,418 Å c'_{m2} = 39,699 Å β'_{m2} = 126°66	monoclinique a" = 13,021 Å b" = 7,483 Å c" = 34,634 Å β" = 125°18

Nous pouvons montrer qu'il est possible de relier ces différentes mailles à partir du réseau commun d'une structure type pyrochlore. Pour cela nous opérons en deux stades: dans un premier temps nous mettons en évidence le passage de la maille cubique pyrochlore idéale de $Pb_3Nb_4O_{13}$ à la maille orthorhombique de T (*) puis dans un second temps nous étudions comment il est possible

(*) T= Pb_{2-x} Zn_y Nb_{2-z} $O_{(7-x+y-2,5z)}$

d'interpréter le passage de la maille orthorhombique de T aux mailles monocliniques de $Pb_5Nb_4O_{15}$ et $Pb_2Nb_2O_7$.

a- Passage de la maille cubique de $Pb_3Nb_4O_{13}$ à la maille orthorhombique de la phase $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$

La figure 25 explicite clairement ces relations. Nous voyons que la déformation cubique → orthorhombique correspond à la définition d'une nouvelle maille orthorhombique suivant les demi-diagonales d'une paire de faces du cube telle que $a_o \simeq b_o \simeq \frac{a_c\sqrt{2}}{2}$ et $a_c \simeq c_o$;

il est également clair qu'à la maille cubique à faces centrées (F) de $Pb_3Nb_4O_{13}$ correspond une maille orthorhombique centrée (Imma) pour T.

b- Passage de la maille orthorhombique de T aux mailles monocliniques du même composé, de $Pb_5Nb_4O_{15}$ et de $Pb_2Nb_2O_7$.

Tout d'abord le réseau orthorhombique (a_o, b_o, c_o) de T est compatible avec la définition d'une maille monoclinique (a_m, b_m, c_m, β_m) comme nous l'avons montré chapître V-8 et rappelé dans le tableau ci-dessus ainsi que sur la figure 25.

Dans ces conditions, nous avons les relations suivantes:

$$a_m = a_o$$
$$b_m = b_o$$
$$c_m = \sqrt{a_o^2 + c_o^2}$$
$$\beta_m = \Pi/2 + \alpha \quad \text{avec} \quad \sin\alpha = \frac{a_o}{\sqrt{a_o^2 + c_o^2}}$$

il est donc devenu possible de comparer directement les mailles monocliniques des 3 composés : T , $Pb_5Nb_4O_{15}$ et $Pb_2Nb_2O_7$ à condition d'effectuer une permutation entre les axes a_m et c_m (appelés respectivement C_m et A_m) de T , comme il est indiqué dans le tableau ci-dessous:

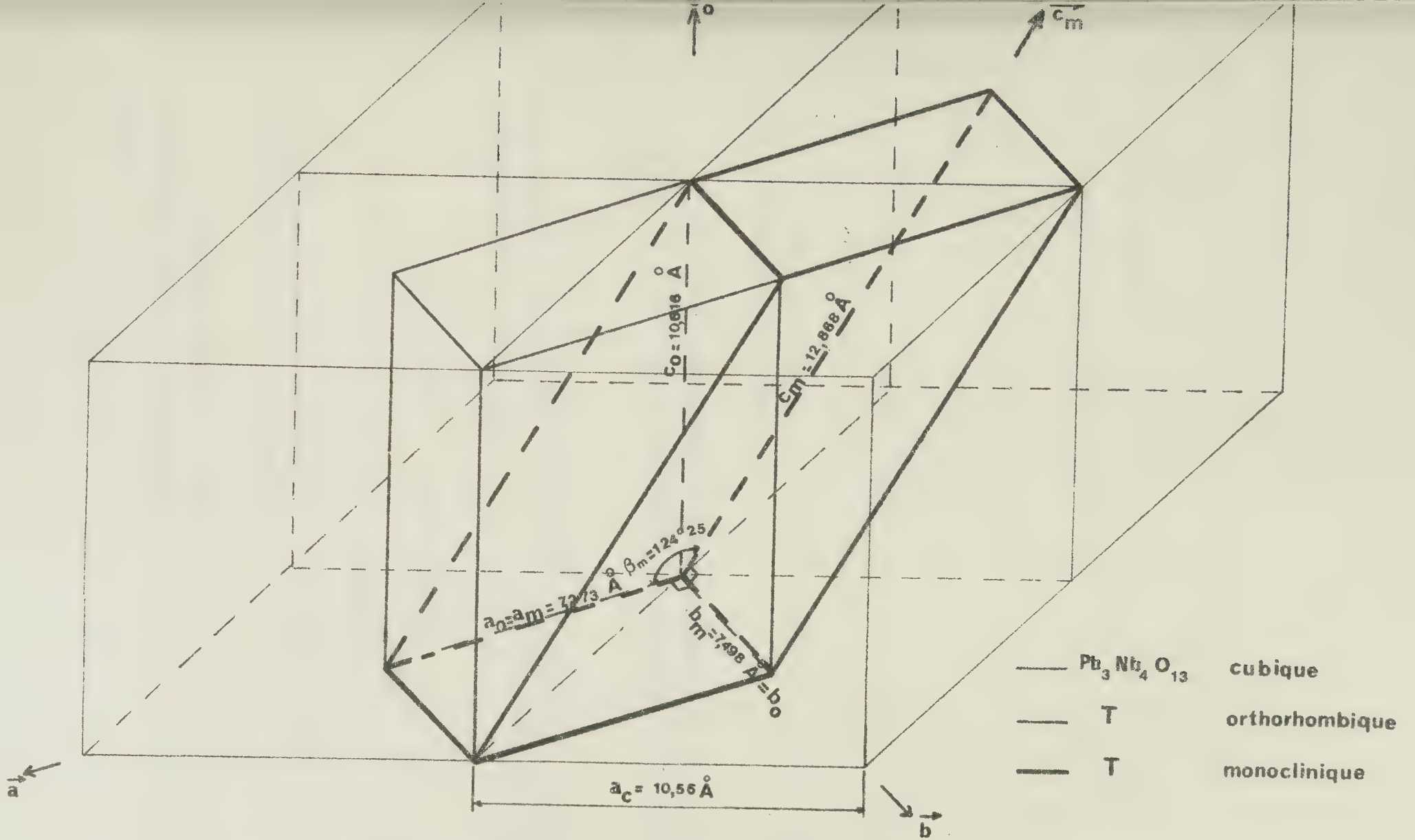


Figure 25- Comparaison entre les mailles des composés $Pb_3Nb_4O_{13}$ et $Pb_{2-x}Zn_y\ Nb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$ de type pyrochlore

T	$Pb_5 Nb_4 O_{15}$	$Pb_2 Nb_2 O_7$
A_m = 12,868 Å	a'_{m2} = 12,948 Å	a" = 13,021 Å
b_m = 7,498 Å	b'_{m2} = 7,418 Å	b" = 7,483 Å
C_m = 7,273 Å	c'_{m2} = 39,699 Å	c" = 34,634 Å
β_m = 124°42	β'_{m2} = 126°66	β" = 125°18

Nous reproduisons sur la figure 26, ces trois mailles comparées à la maille pyrochlore cubique.

La valeur comparable des paramètres suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$ ainsi que des angles β, identifie sans ambiguïté les directions des axes cristallographiques.

En ce qui concerne les paramètres de la direction c_m, nous avons déjà remarqué (chapitres III-3 et III-4) l'existence d'une certaine périodicité structurale élémentaire:

$c'_{m2} \approx 10 \times 3,97$ Å pour $Pb_5Nb_4O_{15}$

$c"_m = 9 \times 3,85$ Å pour $Pb_2Nb_2O_7$

nous retrouvons encore cette caractéristique pour la phase T puisque nous avons $c_m = 2 \times 3,64$ Å.

Une interprétation de cette périodicité structurale repose sur la valeur des distances interréticulaires entre les plans contenant des atomes lourds.

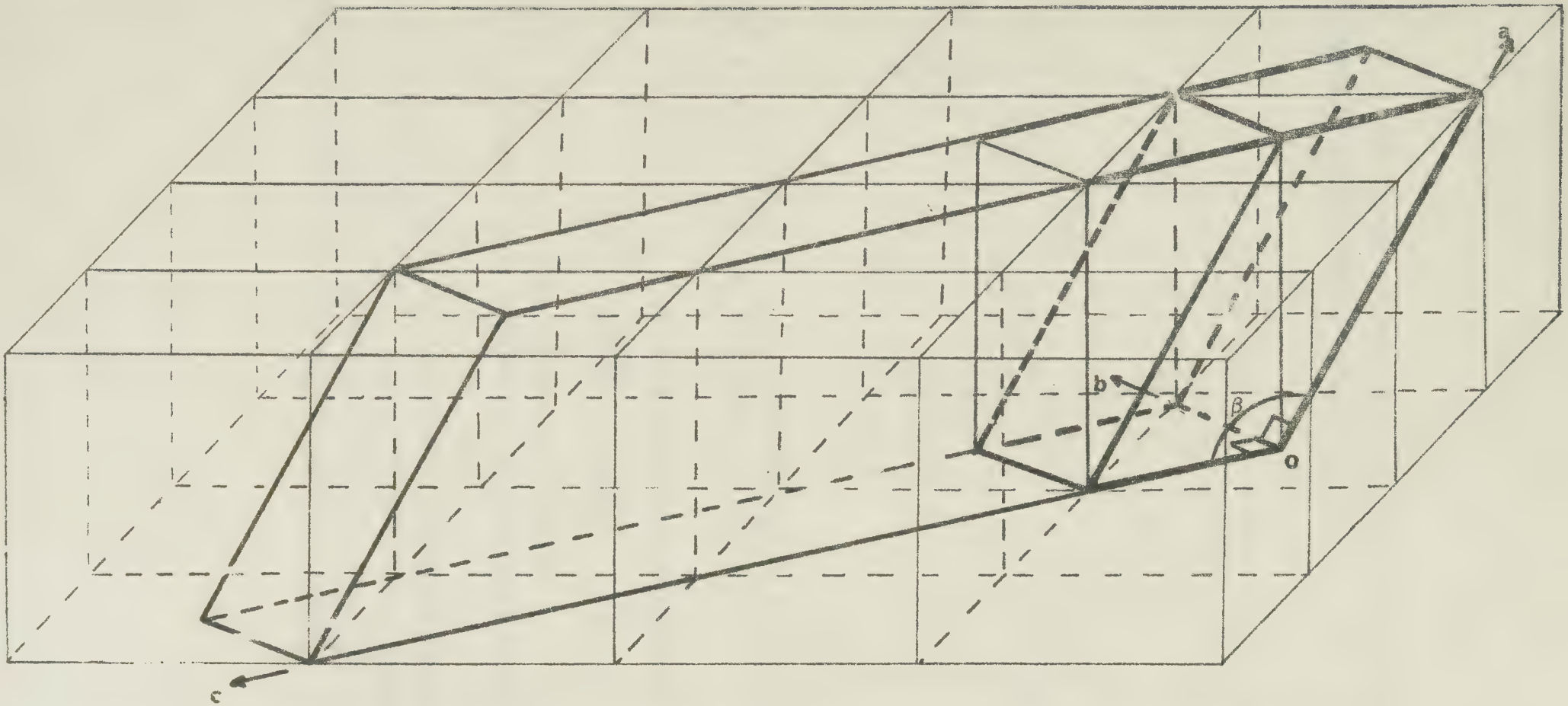


Figure 26 - Comparaison entre les mailles de composés de type pyrochlore existant dans le système $PbO.ZnO.Nb_2O_5$

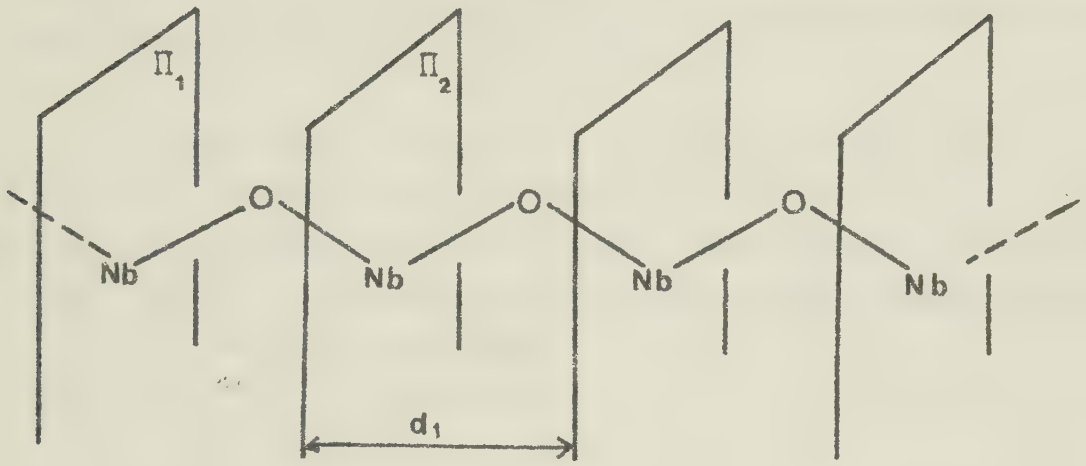
Composé $3PbO.2Nb_2O_5$ ($Pb_3Nb_4O_{13}$) cubique

Phase $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$ orthorhombique

Composé $5PbO.2Nb_2O_5$ ($Pb_5Nb_4O_{15}$) monoclinique

Composé $2PbO.Nb_2O_5$ ($Pb_2Nb_2O_7$) monoclinique

Nous voyons en effet, sur la photographie n°1 (page38) la présence de chaînes Nb-O-Nb suivant l'axe $\overrightarrow{C_m}$.



Les plans Π_1, Π_2, ... perpendiculaires à ces chaînes contiennent à la fois des atomes de plomb et de niobium.

La distance entre ces plans est approximativement:

$$d_1 = \frac{a_c\sqrt{2}}{4} = \frac{10,56\sqrt{2}}{4} = 3,73\ \text{Å}$$

ce qui est bien une valeur moyenne des distances observées sur les axes C^* des diagrammes de Weissenberg des trois composés pyrochlores concernés.

Les écarts par rapport à cette valeur moyenne peuvent d'ailleurs fort bien se comprendre si l'on considère que la présence de Zn dans T [$\Delta d = -0,09$ Å] contracte légèrement les distances entre les plans du réseau, tandis qu'un excés de plomb dans $Pb_5Nb_4O_{15}$ dilate ces mêmes

distances [$\Delta d = +0{,}24$ Å.]

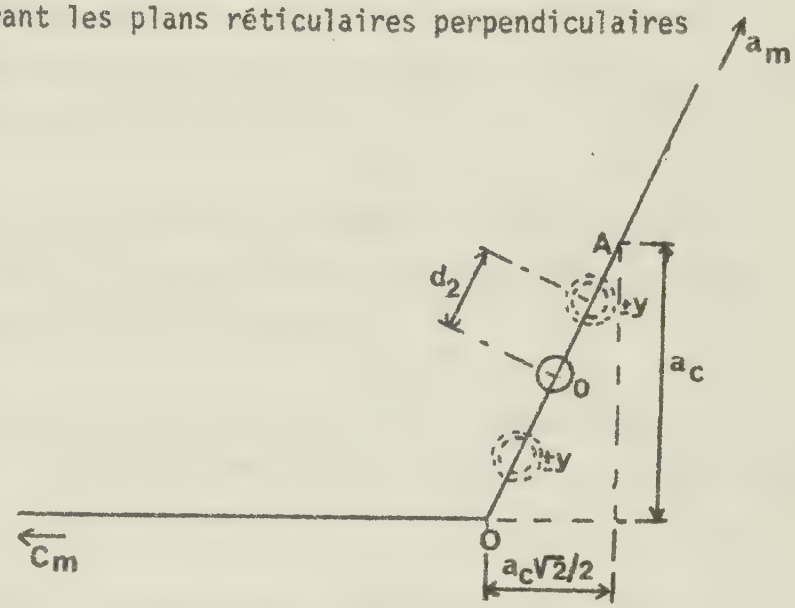
Il était également normal de s'attendre à une valeur intermédiaire de cette distance dans le cas du composé $Pb_2Nb_2O_7$ stoechiométrique par rapport à la composition du pyrochlore idéal.

Nous avions aussi mis en évidence une périodicité structurale $d_2 = 3{,}25$ Å caractéristique de la direction $\vec{a}_m$ pour $Pb_5Nb_4O_{15}$ (chapitre III-3) et $Pb_2Nb_2O_7$ (chapitre III-4). Ici encore l'interprétation est possible en tenant compte de la distance séparant les plans réticulaires perpendiculaires à $\vec{a}_m$ qui contiennent des atomes lourds (photographie n°2-page38).

Le calcul de cette distance

$$d_2 = \frac{OA}{4} = \frac{\sqrt{a_c^2 + a_c^2/2}}{4} = 3{,}23\text{Å}$$

est tout à fait compatible avec la distance mesurée sur Weissemberg.



Nous avons donc vérifié que les quatre composés dérivaient d'un même type de structure et que toutes leurs caractéristiques structurales étudiées correspondaient bien au type pyrochlore.

VI - 2 - Résumé et Conclusions.

En résumé, notre travail dont le but essentiel a été l'étude structurale à l'état solide des composés définis apparaissant dans le système $PbO-Nb_2O_5$ s'est étendu dans deux directions voisines issues de ce premier objectif:

1 — L'étude et la caractérisation de composés binaires des systèmes $ZnO-Nb_2O_5$ et $SnO-Nb_2O_5$.

2 - L'étude systématique des réactions susceptibles de se produire dans le système ternaire $PbO-ZnO-Nb_2O_5$.

Dans le système $PbO-Nb_2O_5$, deux types de composés ont été-étudiés: les uns de type bronze de tungstène $PbNb_2O_6$ et $PbNb_4O_{11}$ - les autres de type pyrochlore $Pb_3Nb_2O_8$, $Pb_5Nb_4O_{15}$, $Pb_2Nb_2O_7$ et $Pb_3Nb_4O_{13}$.

Dans le système $ZnO-Nb_2O_5$ nous avons été amenés à caractériser les mailles cristallographiques de composés pouvant se rattacher au type colombite; $ZnNb_2O_6$ et $Zn_3Nb_2O_8$.

Dans le système $SnO-Nb_2O_5$ une tentative d'indiçage du diagramme de poudre tendrait à classer $SnNb_2O_6$ dans la famille bronze de tungstène.

Enfin une investigation du système ternaire $PbO-ZnO-Nb_2O_5$ nous a permis de mettre en évidence une nouvelle phase $Pb_{2-x}\ Zn_y\ Nb_{2-z}\ O_{(7-x+y-2,5z)}$ pyrochlore.

Sur les dix composés cités, six ont été étudiés par diffraction de rayons X sur monocristaux et les caractéristiques de leurs mailles cristallographiques - paramètres et groupe de symétrie - ont été complètement élucidées comme nous le résumons dans le tableau XVII

Composés	Symétrie de la maille	Paramètres (en Å)	Groupe spatial de symétrie	Type de Structure	Etat des connaissances antérieures à notre travail
$Pb\ Nb_4\ O_{11}$	orthorhombique	a = 34,87 b = 17,608 c = 7,914	B222 , Bm2m Bmm2 ou B2mm	bronze de tungstène	était considéré comme quadratique (8)
$Pb_5\ Nb_4\ O_{15}$	monoclinique	a = 12,948 b = 7,419 c = 33,615 β = 108°66	C2 - Cm ou C2/m	pyrochlore	était considéré comme rhomboédrique (8)
$Pb_2\ Nb_2\ O_7$	monoclinique	a = 13,021 b = 7,483 c = 34,634 β = 125°18	C2 - Cm ou C2/m	pyrochlore	était considéré comme rhomboédrique (34) (26)(8).
$Zn\ Nb_2\ O_6$	orthorhombique	a = 5,027 b = 14,18 c = 5,73	Pnca	colombite	était quadratique d'après (45) orthorhombique d'après (40)(39).
$Zn_3\ Nb_2\ O_8$	orthorhombique	a = 5,195 b =19,005 c = 5,897	$A2_1ma$ ou Amma	colombite	était considéré comme quadratique (45)
$Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$	orthorhombique	a = 7,273 b = 7,498 c =10,616	Imma	pyrochlore	était inconnu

Tableau XVII - Récapitulation des résultats acquis par étude de diffraction de Rayons X sur monocristaux.

Nous pouvons remarquer que pour la plupart de ces six composés les connaissances structurales antérieures à notre travail étaient basées sur des essais d'indiçages de diagrammes de poudre. Elles reposaient sur des pseudo-mailles déduites d'hypothèses faites à partir du type de structure auquel se rattache chacun de ces composés.

Par contre, nos résultats, ne reposant sur aucunes considérations a priori, donnent une image non ambigüe et précise de leurs mailles cristallographiques.

En ce qui concerne le composé $PbNb_2O_6$ nous avons pu préciser certains points au sujet de la stabilisation ou de l'inhibition de la variété orthorhombique de type bronze de tungstène thermodynamiquement métastable, très utilisée comme matériau de base ferroélectrique nous avons établi que la présence d'ions divalents étrangers en faible quantité pouvait favoriser la transition irréversible $PbNb_2O_6$ orthorhombique $\longrightarrow$ $PbNb_2O_6$ rhomboédrique lorsqu'il s'agit de cations de faible taille (Mg^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Fe^{++}, Cu^{++}); tandis qu'au contraire la présence de cations de rayons ioniques plus importants (Cd^{++}, Sn^{++}, Sr^{++}, Pb^{++}, Ba^{++}) avait pour effet de ralentir ou d'empêcher cette transition, donc de stabiliser la variété naturellement métastable pour $PbNb_2O_6$ pur.

Le composé $Pb_3Nb_2O_8$ ayant une fusion non congruente n'a pu être obtenu sous forme monocristalline, néanmoins nous avons vérifié que son diagramme de poudre était bien caractéristique du type pyrochlore mais que les hypothèses formulées sur la symétrie de sa maille (8) n'étaient pas satisfaisantes; ce composé adopterait plutôt une structure de symétrie plus basse que celle proposée par ROTH (8).

L'étude du composé $Pb_3Nb_4O_{13}$, mal cristallisé, n'a pu aboutir à une meilleure caractérisation de la maille cubique de type pyrochlore, son appartenance à un groupe spatial à faces centrées se dégage néanmoins de l'indiçage de son diagramme de poudre.

Enfin le composé $SnNb_2O_6$ n'a pu, lui non plus être cristallisé de manière convenable pour être défini structuralement d'une façon certaine, nous avons toutefois proposé un indiçage de maille cohérent, correspondant à une maille orthorhombique caractéristique du type bronze de tungstène, mais ce résultat demanderait à être confirmé par une étude sur monocristaux.

Les résultats obtenus sur les autres composés par diffraction des rayons X sur monocristaux ont été présentés dans le contexte plus général des types de structure auxquels ils se rattachent: bronze de tungstène, colombite et pyrochlore.

Le composé $PbNb_4O_{11}$ de type bronze de tungstène quadratique est parfaitement stable, même en présence d'éléments étrangers divalents: la maille orthorhombique dérive de la maille quadratique classique ($a_q \simeq 12,5$ Å et $c_q = 3,9$ Å) à la fois par déformation de la symétrie et existence de surstructures dans les deux directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$:trois groupes de symétrie à faces B centrées sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

Le composé $ZnNb_2O_6$ de type colombite avait été décrit à partir d'une maille de symétrie orthorhombique ou quadratique selon les auteurs; dans nos conditions de préparation, aucun polymorphisme du composé n'a pu être mis en évidence et nos résultats ont confirmé l'existence de la maille orthorhombique interprétant ainsi clairement le diagramme de poudre.

De la même manière nous avons vérifié que le composé $Zn_3Nb_2O_8$ qui se forme à partir des oxydes ZnO et Nb_2O_5 après le composé transitoire $ZnNb_2O_6$, possédait une maille orthorhombique. Les dimensions de cette maille nous ont conduits à suggérer une hypothèse de structure basée sur la charpente octaédrique MO_6 (M = Nb et Zn) de la colombite.

Enfin la détermination des paramètres de maille et de leurs symétries a permis d'effectuer une étude comparative entre quatre composés de type pyrochlore: l'évolution de la symétrie dans ces phases peut se résumer par la filiation suivante;

$Pb_3Nb_4O_{13}$ [cubique] ⟶ $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$ [orthorhombique]

$Pb_2Nb_2O_7$ [monoclinique] ⟵ $Pb_5Nb_4O_{15}$ [monoclinique] ⟵

Le premier de ces composés est directement assimilable à la maille pyrochlore cubique classique $A_2B_2O_7$ quoique la stoechiométrie de son groupement formulaire $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ révèle une structure lacunaire.

La seconde phase que nous avons formulée $Pb_{2-x}Zn_y\ Nb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$ a été mise en évidence lors d'une investigation systématique du système ternaire Nb_2O_5-PbO-ZnO; les limites du domaine où cette phase paraît exister pure sans perturbation visible de la maille sont caractérisées par les valeurs des coefficients: $0,05 < x < 0,20$, $0 < y < 0,60$ et $0,70 < z < 0,80$

La maille orthorhombique (a_o b_o c_o) a pu clairement être reliée à une déformation de la maille pyrochlore cubique; a_o et b_o sont orientés suivant les diagonales des faces C du cube et c_o coïncide avec l'axe C du même cube.

Enfin les composés $Pb_5Nb_4O_{15}$ et $Pb_2Nb_2O_7$ dont nous avons déterminé les mailles cristallographiques, de symétrie monoclinique, ont donné des diagrammes de diffraction interprétables à partir d'un réseau comparable à celui de $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y)}$ de sorte qu'un certain nombre de caractéristiques structurales des quatre composés ont pu être reliées à celles du type pyrochlore.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.D.HESS et H.J.TRUMPOR, Am. Min., 1959, 44, n°1 & 2, 1.

(2) C.D.WHISTON et A.J.SMITH, Acta Crystallogr., 1967, 23, 82.

(3) H.BRUSSET, H.GILLIER-PANDRAUD et S.D.VOLIOTIS, Mat. Res. Bull. 1971, 6, n°5.

(4) R.V.COATES et H.F.KAY, Phil. Mag., 1958, Ser.8, 3, 1449.

(5) M.H.FRANCOMBE Acta Crystallogr., 1960, 19, 131.

(6) R.S.ROTH, J. Res. nation. Bur. Stand., 1957, 68, n° 2, 75.

(7) F.GALASSO, G.LAYDEN et G.GANUNG, Mat. Res. Bull., 1968, 3, 397.

(8) R.S.ROTH, J. Res. nation. Bur. Stand., 1959, 62, n° 1, 27.

(9) R. MAHE, Bull. Soc. Chim., 1966, 11, 3401

(10) R. MAHE, Bull. Soc. Chim., 1967, 6, 1879

(11) F.MADAULE, Programmes INDIC-LIPAR. Communication Personnelle. 1970.

(12) A.MAGNELI, B.BLOMBERG, Acta Chem. Scand., 1951, 5, 372.

(13) A.MAGNELI, Acta Chem. Scand., 1953, 7 , 315.

(14) N.C.STEPHENSON. Acta. Cryst., 1968, B24, 637.

(15) H.BRUSSET, Mme. H.GILLIER-PANDRAUD, R.MAHE, S.VOLIOTIS, Assemblée Annuelle Soc. Chim. de France. 1970. ROUEN.

(16) S.VOLIOTIS, Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Paris., 1970.

(17) M.GASPERIN, Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1963, LXXXVI. 386.

(18) M.GASPERIN, Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 1963, 86.

(19) M.GASPERIN, Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 1967, 90.

(20) L.LEPARMENTIER et B.RAVEAU . Bull. Soc. Chim., 1971, n°8, 2874.

(21) A.W.SLEIGHT, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1102, 1112.

(22) D.C.CRAIG et N.C.STEPHENSON, Acta Crystallogr., 1969, B25, 2071.

(23) H.BRUSSET, H.GILLIER-PANDRAUD, R.MAHE et S.D.VOLIOTIS, Mat. Res. Bull. vol.6 413-424. 1971.

(24) H.BRUSSET, H.GILLIER-PANDRAUD et R.MAHE, Bull. Soc. Chim., 1972, n°3, 926.

(25) A.BYSTROM, Ark. Kemi., 1944, B18A, n° 21, 1.

(26) F.JONA, G.SHIRANE et R.PEPINSKY, Phys. Rev., 1955, 98, n°4, 903.

(27) J.F.RAWLAND, N.F. BRIGHT et A.JONGEJAN, Adv.X,ray.Analyses, 1958, 2. 97.

(28) J.K.BRANDON et H.D.MEGAW, Phil.Mag., 1969, 21, 169, 189.

(29) D.BODIOT, Rev.Chim. Minër., 1968, 5, 573.

(30) M.GASPERIN, Bull. Soc. Franç. Minër. Crist., 1964, LXXXVII, 50.
(31) I.G.ISMAILZADE, Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Fiz., 1958, 22, 1485.
(32) J.K.HULM, Phys. Rev., 1953, 92, 504.
(33) G.SHIRANE et R.PEPINSKY, Phys. Rev., 1953, 92, 504.
(34) W.R.COOK et H.JAFFE, Phys. Rev., 1952, 88, 1426.
(35) R.MAHE, Thèse présentée à la Faculté des Sciences. Paris. 1970.
(36) R.P.TSIVILEV, S.A.FEDOULOV et V.F.MARTINOVA, Neorg. Mat., 1971, VII, n°1, 178.
(37) K.BRANDT. Arkiv. Kemi.,1943, Band 17A, n°15, 1.
(38) E.J.FELTEN, Mat. Res. Bull., 1967, 2, 13.
(39) H.KASPER, Monatsh. Chem., 1967, 98, 2104.
(40) VON G.BAYER, Ber, Dtsch, Keram, Ges., 1962, 39, 535.
(41) H.J.GOLDSCHMIDT, Metallurgia, 1960, 62, 373, 211.
(42) A.BURDESE et M.L.BORLERA, Metall. Italian., 1965, n°4, 150.
(43) E.J.FELTEN, P.G.SPRANG et S.ROSEN, J.am. ceram. Soc., 1966, 49, n°5, 273.
(44) A.J.POLLARD., J.amer. ceram. Soc., 1961, 44, n° 12. 620.
(45) R.W.HARRISON et E.J.DELGROSSO. J.electrochem. Soc. 1963, 110, n°3, 205.
(46) H.SCHROECKE, Beitr. Mineral. U Petrogr., 1961, 8, 92, 166.
(47) VON F.LAVES, G.BAYER et A.PANAGOS, Schw. Mineral U Pet. Mett. 1963, 43, 217.
(48) G.V.BAZOUEV et E.I.KRYLOV, Zh. Neorg. Khim., 1969, 14, n°12, 3196.
(49) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY. vol. 1. 1965.
(50) J.P.CUMMINGS et S.H.SEMONSEN, Am. Min., 1970. vol. 55. 66.
(51) H.BRUSSET, H.GILLIER-PANDRAUD et R.MAHE, C.R. Acad. Sci., 1966, 263, 217.
(52) I.I.KROUTCHAN, Latv. Izvest. Akad. Nauk, SSSR., 1964, n°2, 8.
(53) R.S.ROTH. Acta Crystallogr., 1957, 10, 437.
(54) E.C.SUBBARAO. J.amer. ceram. Soc., 1960, 43, 409, 439.
(55) R.S.ROTH et J.L.WARING, J.Res. nation. Bur. Stand., 1961, 65A, n°4, 337.
(56) TSIVILEV, FEDULOV et NEZAMAEVA, Kinet, Kat., 1970 (11)(4) - 1062.
(57) TSILILEV, FEDULOV et MARTINOVA, Neorg. Mat., 1971, Tom VII, n°1. 178.
(58) Z.STURDIVANT, Z.Kristallogr., 1930, 75, 88-108.

(59) Fiche A.S.T.M. 6.0395.
(60) Fiche A.S.T.M. 5.0467.
(61) G.BRAUER, Z.anorg. Allg. Chem., 1941, 248, 1, 16, 24.
(62) R.NORIN et B.NOLANDER, Acta. Chem. Scand., 197 25, n°2, 741.
(63) H.MEGAW - Ferroelectricity in crystals - METH & Cs Ltd - Londres 1957. p. 147.
(64) J.W.VISSER, J.Appl. Cryst., 1969, 2, 89.
(65) J.P.LAUDE, Communication Personnelle.
(66) M.P.BAULEKE et K.O.McDOWEL, J.amer. ceram. Soc 1963. May 243.
(67) V.J.TENNERY et K.W.HANG, J.am. ceram. Soc., 19 vol. 53, n°2.

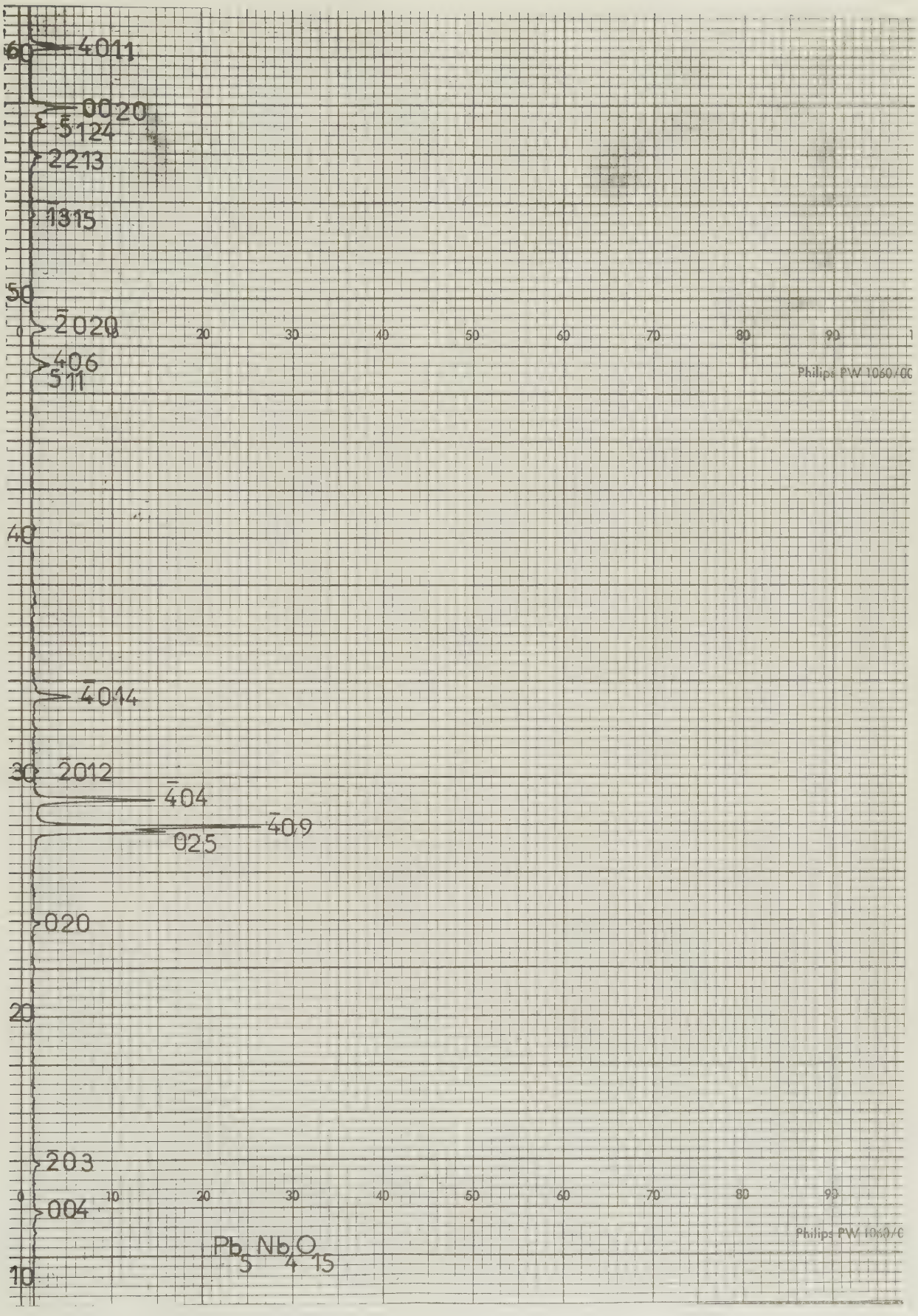

4011
0020
5124
2213
1315
2020
406
511
4014
2012
404
409
025
020
203
004
Philips PW 1060/00
Philips PW 1060/0
Pb5Nb4O15

figure : 27

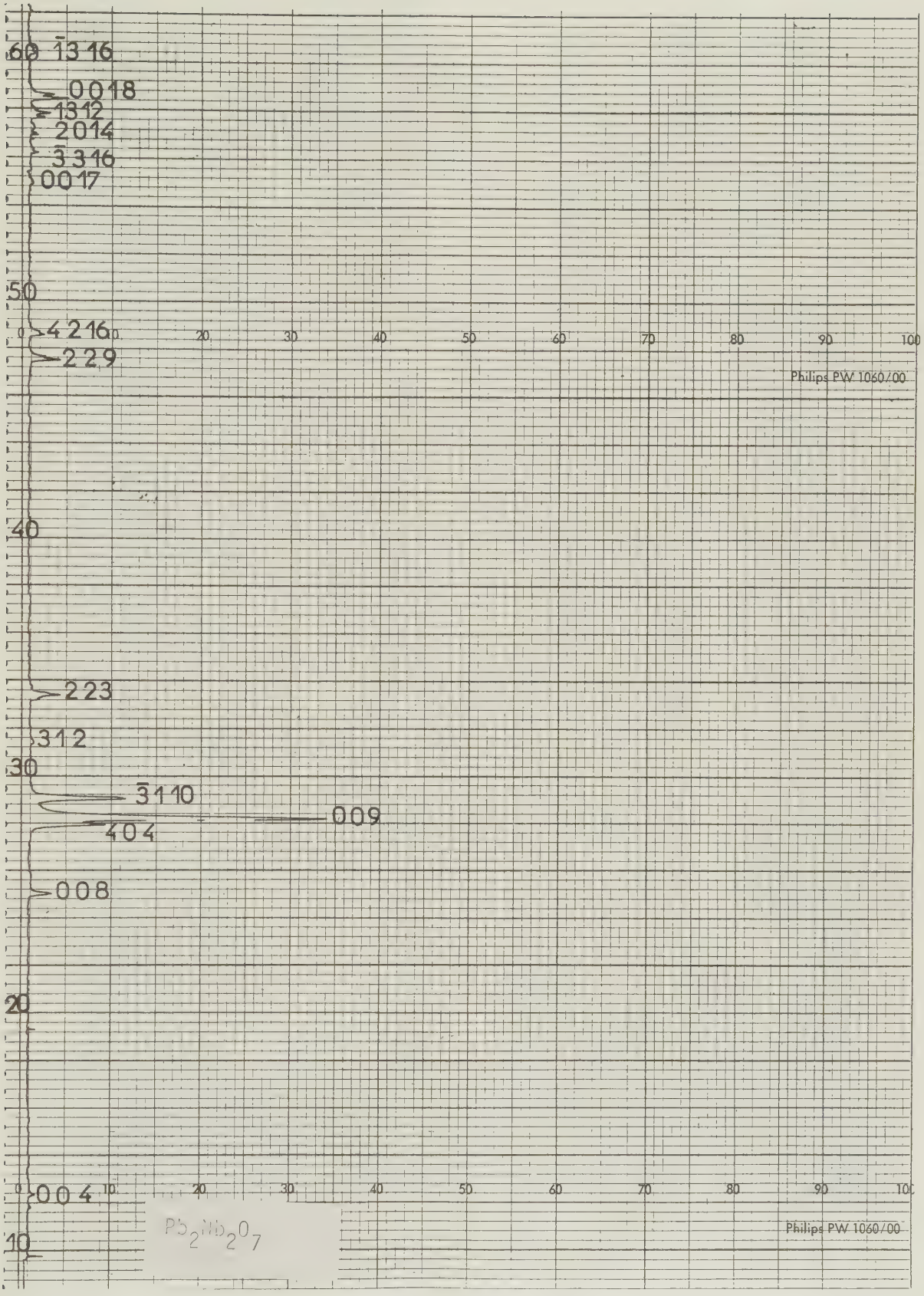

60
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
$\bar{1}316$
0018
1312
2014
$\bar{3}316$
0017
4216
229
223
312
$\bar{3}110$
009
404
008
004
$Pb_2Nb_2O_7$
Philips PW 1060/00
Philips PW 1060/00

figure : 28

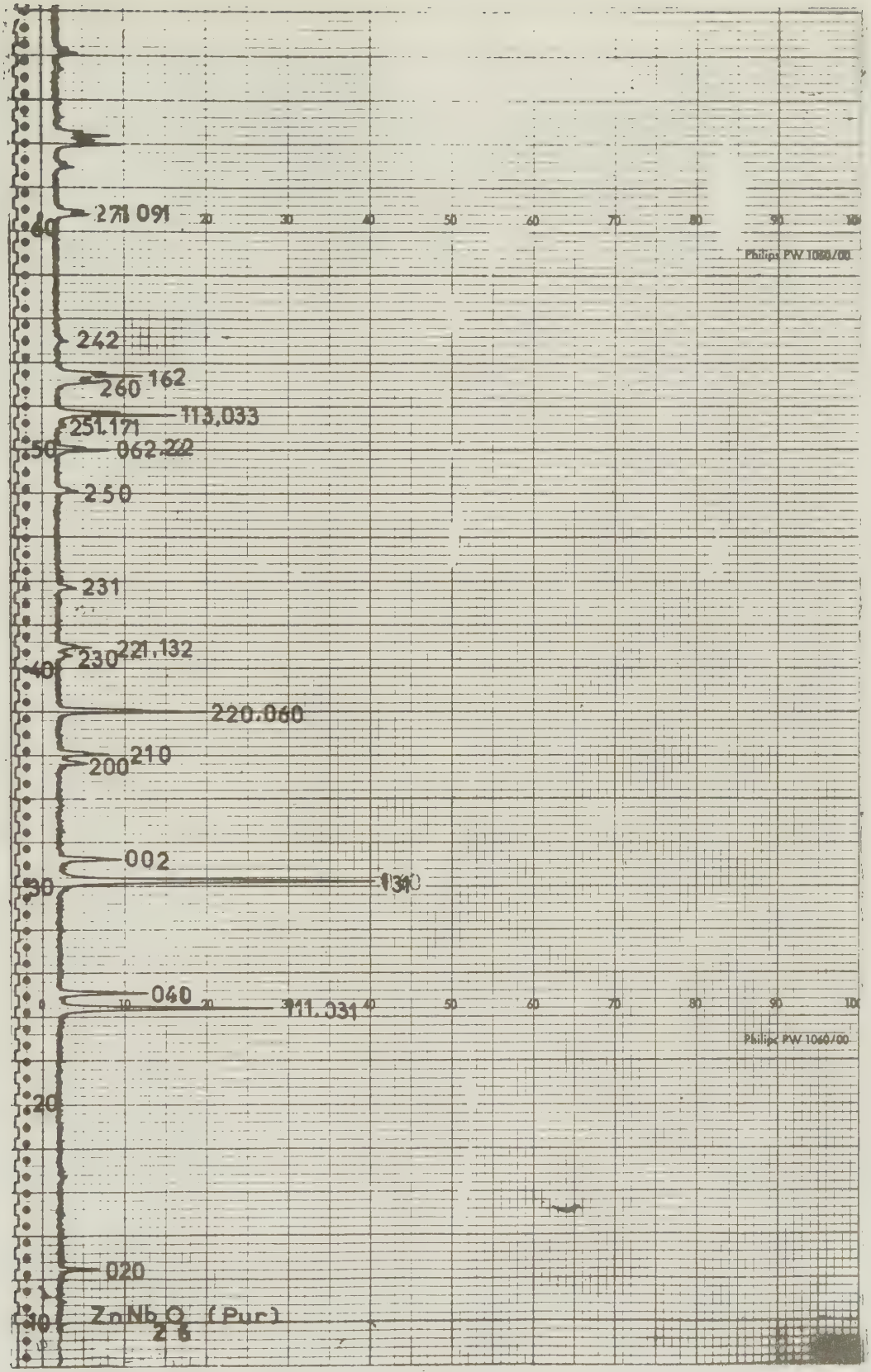


Figure 29 - Diagramme du composé $ZnNb_2O_6$

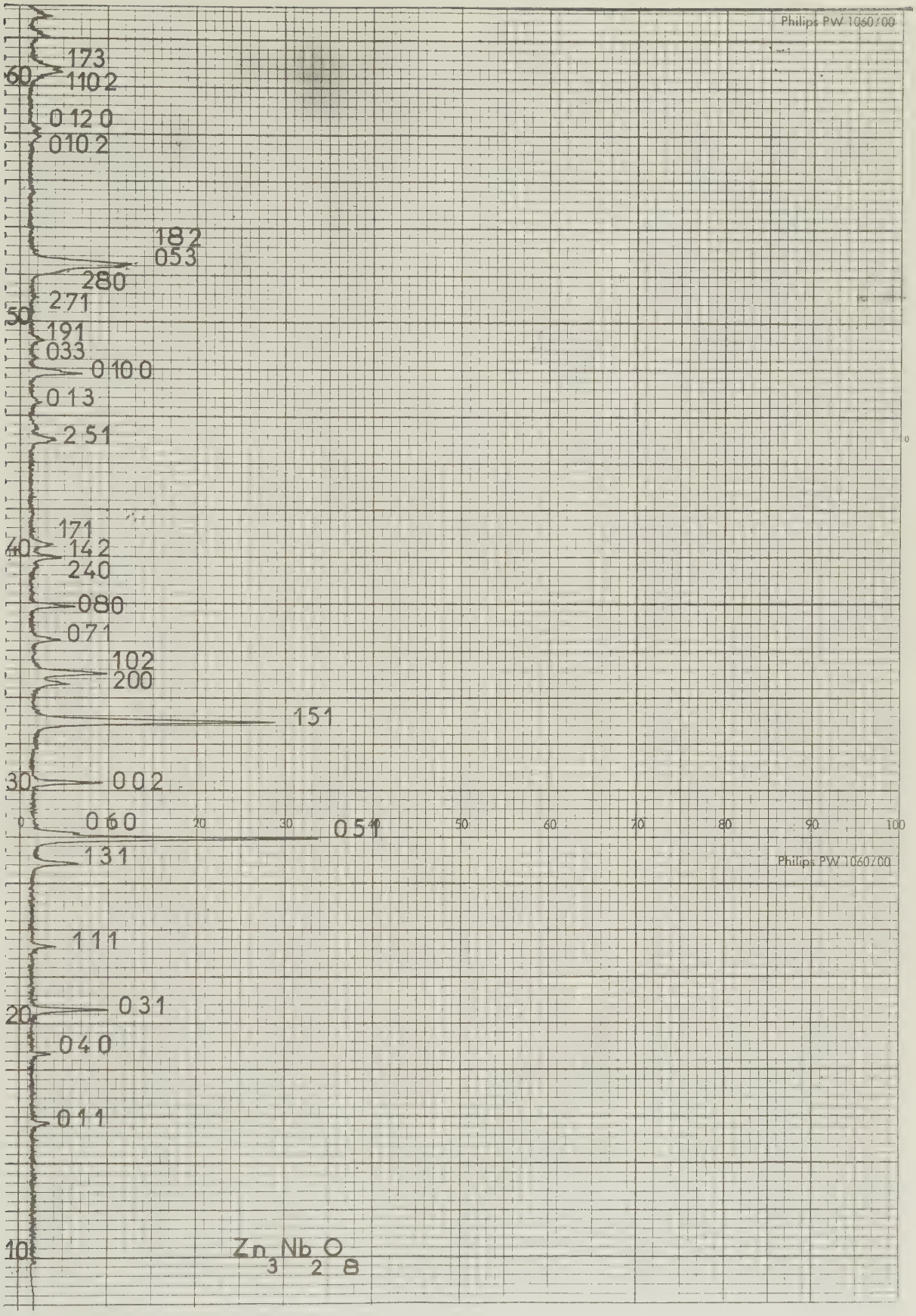

Philips PW 1060/00
173
1102
0120
0102
182
053
280
271
191
033
0100
013
251
171
142
240
080
071
102
200
151
002
060
051
131
111
031
040
011
Zn3Nb2O8
Philips PW 1060/00

figure : 30

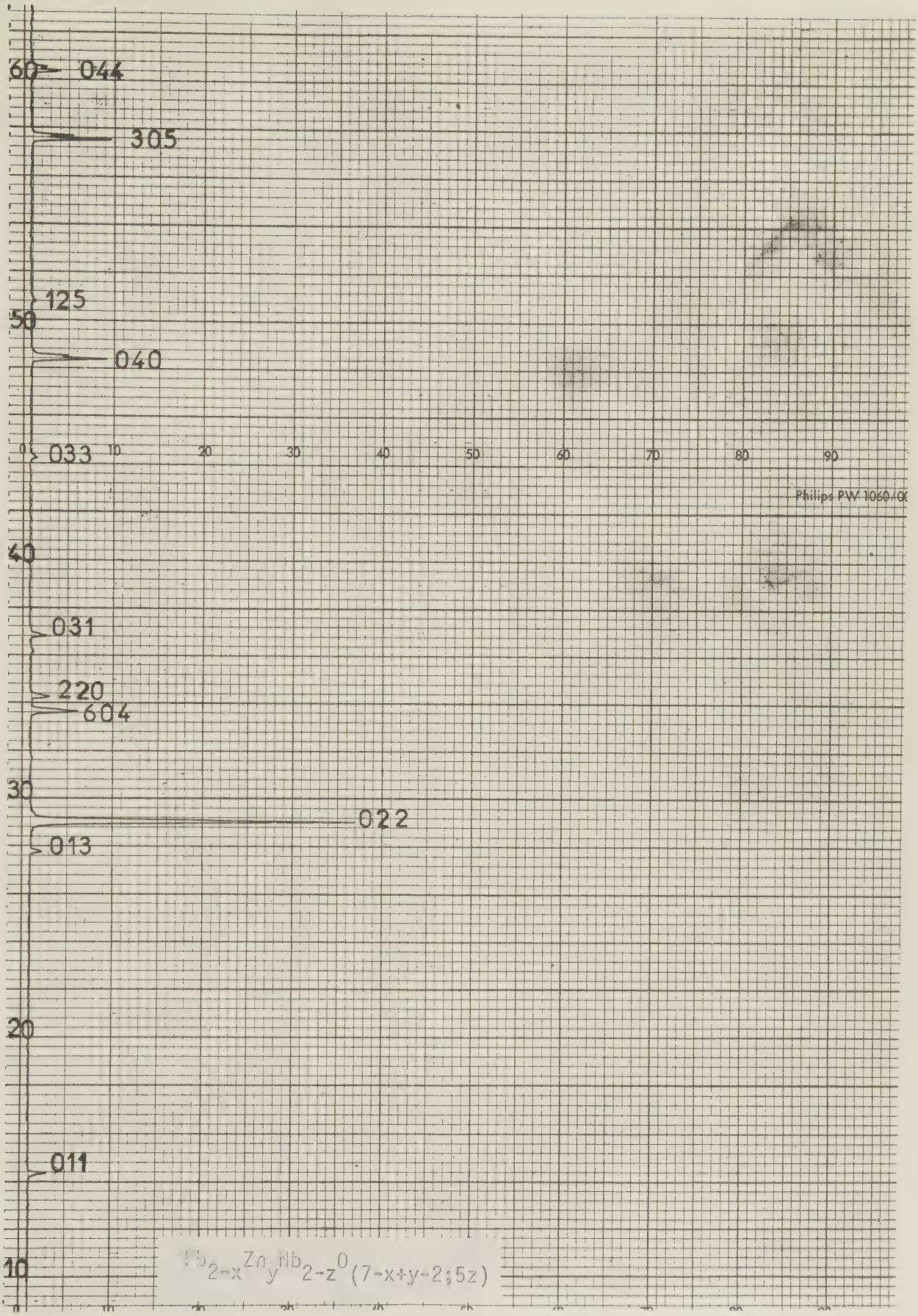

044
305
125
040
033
031
220
604
022
013
011
Philips PW 1060/0
$Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2;5z)}$

figure : 31

ERRATA

Page	Lire	au lieu de
45	$b_{m1} = 7.419$	7.418
	$b_{m2} = 7.419$	7.418
	$c_{m2} = 39.700$	39.699
50	tableau 1.9011 2 2 9	$\bar{4}$ 2 16
58	ligne 6 non-indicé	indicé
67	réf.45	15
117	tableau Pnab	Pnca